

TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja täppisteaduste valdkond

Keemia instituut

Kolloid- ja keskkonnakeemia õppetool

Iris Palm

**Vesinikperoksiidi elektrokeemilise sünteesi uurimine erinevat
tüüpi süsinikmaterjalidel**

Bakalaureusetöö keemia erialal (6 EAP)

Juhendajad: Kaido Tammeveski, PhD

Elo Kibena-Pöldsepp, PhD

Tartu 2020

Sisukord

Sissejuhatus	4
1. Kirjanduse ülevaade	5
1.1 Süsinikmaterjalid	5
1.1.1 Karbiidset päritolu süsinikmaterjalid	5
1.1.2 Grafeen ja grafeenoksiid	6
1.2 Süsinikmaterjalide töötlemise võimalused	6
1.2.1 Kuulveski meetod	7
1.2.2 Lämmastikuga dopeerimine hüdrotermilisel meetodil	8
1.3 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine	9
1.3.1 Dopeerimata süsinikmaterjalid	10
1.3.2 Lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalid	10
2. Eksperimentaalne osa	13
2.1 CDC materjalide jahvatamine kuulveskis	13
2.2 Grafeeni ja grafeenoksiidi hüdrotermiline töötlemine	13
2.3 Pinnauuringud	13
2.4 Elektrokeemilised mõõtmised	14
3. Tulemused ja analüüs	16
3.1 Kuulveski meetodil jahvatatud ja jahvatamata CDC materjalide pinnauuringud	16
3.2 Hapniku redutseerumine kuulveskis jahvatatud CDC materjalidel	21
3.3 Dopeerimata ja lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalide pinnauuringud	23
3.4 Hapniku redutseerumine dopeerimata ja lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalidel	27
Kokkuvõte	30
Kasutatud kirjandus	32
LISA	37

Infoleht

Vesinikperoksiidi elektrokeemilise sünteesi uurimine erinevat tüüpi süsinikmaterjalidel

Käesolevas bakalaureusetöös uuriti hapniku elektrokeemilist redutseerumist vesinikperoksiidi moodustumise eesmärgil karbiidset päritolu süsinikmaterjalidel (CDC) ja lämmastikuga dopeeritud grafeenipõhistel materjalidel aluselises keskkonnas. Kuulveskis jahvatamist kasutati CDC materjalide korral ning teisel juhul dopeeriti grafeenipõhised materjalid lämmastikuga hüdrotermilist töötlemisviisi kasutades. Tulemustest selgus, et kuulveskis väiksemate ZrO_2 kuulidega jahvatamisel CDC eripind ei vähene nii märkimisväärselt ning kuulveskis jahvatamine parandab vähesel määral materjalide elektrokatalüütilist aktiivsust, kuid selektiivsemale vesinikperoksiidi moodustumisele kuulveskis jahvatamine pigem kaasa ei aita. N-dopeeritud süsinikmaterjalide puhul võis märgata mõningast elektrokatalüütilise aktiivsuse paranemist ning vesinikperoksiidi moodustumine suudeti hapniku redutseerumisreaktsiooni jooksul hoida üpris kõrge.

Märksõnad: peroksiidi moodustumine, lämmastikuga dopeerimine, hapniku redutseerumine, karbiidset päritolu süsinikmaterjalid, grafeen, grafeenoksiid

CERCS klassifikatsioon: P401, elektrokeemia

Investigation of electrochemical synthesis of hydrogen peroxide on different type of carbon materials

In this work the formation of hydrogen peroxide via electrochemical reduction of oxygen was studied on carbide-derived carbons (CDC) and nitrogen-doped graphene-based materials in alkaline media. Ball-milling was used to grind CDCs and nitrogen-doped graphene-based materials were prepared by hydrothermal method. The results showed that the specific surface area of CDCs did not decrease significantly after grinding when smaller ZrO_2 balls were used. In addition CDC materials exhibited slightly better electrocatalytic activity after grinding, however the ball-milling did not significantly contribute for the hydrogen peroxide formation more selectively. N-doped graphene materials showed some improvement in electrocatalytic activity and formation of hydrogen peroxide remained quite high during the oxygen reduction reaction.

Keywords: peroxide formation, nitrogen-doping, oxygen reduction, carbide-derived carbon, graphene, graphene oxide.

CERCS classification: P401, electrochemistry.

Sissejuhatus

Vesinikperoksiid (H_2O_2) on keemiline ühend, mis on tuntud kui mitmekülgne ja keskkonnasõbralik oksüdeerija. Tänapäeval nõudlus vesinikperoksiidi järele järjest kasvab, kuna sellele on palju rakendusi. Näiteks kasutatakse seda desinfitseerijana, puidu- ja tekstiilitööstuses pleegitajana, joogivee puhastamiseks jms. Praegu kasutatakse H_2O_2 tootmiseks üpris keskkonnavaenulikku meetodit, mis põhineb antrakinooni protsessil [1,2]. Alternatiivse meetodina on välja pakutud elektrokeemilist sünteesi, millel on mitmeid eeliseid. See põhineb hapniku redutseerumisreaktsioonil ja pigem on see keskkonnasõbralik meetod. Antud meetodi puhul on üheks väga oluliseks kriteeriumiks katalüsaatormaterjali valik ja selle valmistamise viis [3]. Sest sõltuvalt katalüsaatormaterjali omadustest võib toimuda hapniku redutseerumine kas kahe- või nelja-elektronilise reaktsioonitee kaudu, mistõttu on vastavalt lõppsaaduseks kas vesinikperoksiid või vesi. Sellest tulenevalt on antud bakalaureusetöö eesmärgiks uurida vesinikperoksiidi moodustumist hapniku redutseerumisel erinevat tüüpi süsinikmaterjalidel: (i) eelnevalt kuulveskis jahvatatud karbiidset päritolu süsinikmaterjalidel ja (ii) lämmastikuga dopeeritud grafeenipõhistel materjalidel. Antud uurimistöö ajendiks oli see, et esiteks, poorsete süsinikmaterjalide nagu karbiidset päritolu süsinikmaterjalide puhul on suureks plussiks suur eripind, kuid pärast kuulveskis jahvatamist on meie töörühmas täheldatud drastilist materjali eripinna vähenemist. Kuna varasemalt pole süstemaatiliselt uuritud jahvatamise mõju nende dopeerimata vormidele, siis üheks eesmärgiks on näha kui palju väheneb eripind ja kui suur on vesinikperoksiidi moodustumise protsent pärast kuulveskis jahvatamist karbiidset päritolu süsinikmaterjalidel. Teiseks, Han jt on näidanud, et kui varieerida katalüsaatormaterjalide sünteesi tingimusi, siis on võimalik valmistada lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjale, millel toimub hapniku elektroredutseerumine peamiselt $2e^-$ reaktsioonitee kaudu, kus lõppsaaduseks on vesinikperoksiid [4]. Sellest tulenevalt kasutatakse antud bakalaureusetöös lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalide uurimisel grafeenipõhiseid materjale ja dopeerimiseks hüdrotermilist töötlust ja lämmastikku sisaldavaid ühendeid (ammooniumhüdrosiid, hüdrasiinhüdraat). Võrdluse eesmärgil teostatakse uuringud ka dopeerimata grafeenil põhinevate süsinikmaterjalidega. Kõik elektrokeemilised mõõtmised viiakse läbi leeliselises keskkonnas, kasutades selleks pöörleva rõngas-ketaselektroodi meetodit. Töös käsitletud süsinikmaterjalide pinnamorfoloogiat ja elementkoostist uuritakse skaneeriva elektronmikroskoopia ja sellega ühendatud energiadispersiivse röntgenspektroskoopia, röntgenfotoelektronspektroskoopia, Ramani spektroskoopia, ja N_2 adsorptsiooni-desorptsiooni analüüsi meetodeid kasutades.

1. Kirjanduse ülevaade

1.1 Süsinikmaterjalid

Süsinik on üks rikkalikumaid elemente maakeral. Tavatingimustes esineb see kristalses vormis teemandi või grafiidina [5]. Mitmekülgse materjalina on süsinikku laialdaselt kasutatud mitmesugustes rakendustes nagu energiasalvestites, kütuseelementides (näiteks katalüsaatorite ja katalüsaatorikandjatena) ja molekulaarsõelades [6,7]. Viimastel aegadel on süsinikmaterjalid nagu näiteks grafiit, grafeen, süsiniknanotorud ja suurepinnalised poorsed süsinikmaterjalid olulist tähelepanu pälvinud kütuseelementides ja vesinikperoksiidi elektrokeemilises sünteesis kasutusel olevate materjalidena [4,8,9]. Seda tänu süsinikmaterjalide headele omadustele nagu kõrge elektrijuhtivus, hea mehaaniline ja keemiline stabiilsus ning ka suur eripind [9].

1.1.1 Karbiidset päritolu süsinikmaterjalid

Karbiidset päritolu süsinik (ingl k *carbide-derived carbon*, CDC) kuulub kõrge poorsusega süsinikmaterjalide klassi. CDC on võimalik saada kõrgel temperatuuril klooriga töötlemisel, kus mittersüsinik aatomid eemaldatakse metallikarbiidist ning järele jääb puhas süsinikmaterjal [10]. Poorset struktuuri, s.t pooride keskmist suurust, pooride suurusjaotust, ruumala ja eripinda saab peenhäälestada vastavalt lähteaine ja kloreerimistingimuste valikule [11]. See tähendab, et sõltuvalt metallikarbiidist ja sünteesi ajal kasutatud parameetritest võib CDC struktuur varieeruda amorfsest kuni kristallilise mikrostruktuurini ja ultramikrost- kuni mesopoorse struktuurini [6]. Arvatakse, et H_2O_2 moodustumist soodustab just mesopoorne struktuur [12,13], kuna suurema poori suuruse korral suudab H_2O_2 kiiremini katalüsaatorikihist välja liikuda [14]. CDC omadused nagu suur eripind (tavaliselt $1000-2000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) ja pinna modifitseerimise lihtsus teevad sellest hea katalüsaatorikandja [15]. Lisaks nendele omadustele on poorsete süsinikstruktuuride suur pooride ja ruumala suhe ning kõrge elektrijuhtivus teinud poorsed süsinikmaterjalid potentsiaalseteks katalüsaatorkandidaatideks elektrokatalüüsi läbiviimisel [12].

Karbiidset päritolu süsinikku saab sünteesida erinevatest metallikarbiididest nagu räni-, tsirkoonium-, titaan-, kroomkarbiid. Titaankarbiid (TiC) ja ränikarbiid (SiC) on ühed enam levinumad ja laialt kasutatavamad karbiidid CDC valmistamiseks [16]. Näiteks väike vahekaugus süsinikuaatomite vahel titaankarbiidis annab kõrge poorsuse ja kitsa poorisuuruse

jaotusega CDC materjali. Kirjanduse andmetel on pärast sünteesi CDC materjalid säilitanud ka lähteaine struktuuri [11,16].

1.1.2 Grafeen ja grafeenoksiid

Grafeen on kahedimensionaalne (2D) materjal, kus kovalentselt seotud sp^2 hübridisatsioonis olevad süsinikuaatomid moodustavad kuusnurkse kärgstruktuuri. Ühekihi paksuse süsiniku allotroobina on see lähtematerjaliks teistele süsiniku allotroopidele (süsiniknanotorud, grafiit) [17]. Grafeenil on väga head mehaanilised ja keemilised omadused. Näiteks suur teoreetiline eripind ($2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), suurepärane elektri- ja soojusjuhtivus, kõrge Young'i moodul [18]. Nende omaduste tõttu on grafeen leidnud laialdaselt kasutust nii meditsiinis, materjaliteaduses kui ka füüsika valdkondades. Seda kasutatakse näiteks nanoelektronikas, liitiumioonakudes, sensorites, superkondensaatorites ja kütuseelementides [17,18].

Grafeenoksiid (GO) on grafeeni üks derivaatidest. Sellel on grafeeniga sarnane heksagonaalne struktuur, kuid lisaks sisaldab veel hapniku funktsionaalrühmasid [19]. GO-d saadakse grafiidi oksüdeerumisel grafiitoksiidiks, millele järgneb grafiitoksiidis kihtide eraldamine GO lehtedeks [20]. Kuna protsessi käigus kihid kaugenevad üksteisest, siis nende vahel olev side nõrgeneb, mis võimaldab GO lehed lõplikult üksteisest eraldada ultrahelitötluse, mehaanilise segamise teel vees või polaarses lahustis [20]. Praegu kasutatakse GO sünteesiks peamiselt Hummersi meetodit, kuid lisaks sellele on olemas veel Brodie ja Staudenmaier'i meetod [21]. Kõigi nende meetodite puhul toimub grafiidi oksüdeerumine happelises keskkonnas tugevate oksüdeerijate juuresolekul [17]. Hummersi meetodi puhul kasutatakse grafiidi oksüdeerimiseks kaaliumpermanganaati ja naatriumnitraati kontsentreeritud väävelhappes. Võrreldes teiste meetoditega on Hummersi meetod kiirem ning selle protsessi käigus ei teki toksilist ja plahvatusohtlikku klooridioksiidi gaasi [21]. Kuigi GO struktuur pole veel üheselt kinnitust leidnud, siis suures osas on arvatud, et GO-s sp^2 hübridisatsioonis olevate süsinike kõrval asuvad osaliselt ka sp^3 hübridisatsioonis süsinikaatomid, millega on kovalentselt seotud hapniku funktsionaalrühmad. Arvatakse, et GO struktuuri kuuluvad hüdroksüül- ja epoksiidrühmad ning karboksüül- ja karbonüülrühmad asuvad äärealadel [21].

1.2 Süsinikmaterjalide töötlemise võimalused

Kuigi puhastel süsinikmaterjalidel on mitmeid häid omadusi, siis tavaliselt töödeldakse neid erinevate meetoditega, et täiustada nende elektroonseid omadusi ning teha need sobivateks

katalüsaatoriteks või katalüsaatorikandjateks hapniku redutseerumisreaktsiooni jaoks [8]. Sõltuvalt eesmärgist on süsinikmaterjalide töötlemisel võimalik kasutada erinevaid meetodeid, näiteks kuulveskis jahvatamine ja hüdrotermiline töötlemine.

1.2.1 Kuulveski meetod

Kuulveskis jahvatamine on lihtne ja efektiivne viis materjali peenestamiseks [22,23]. Jahvatamisel kasutatavad kuulid omavad kineetilist energiat, mis lõhuvad süsinikpulbris keemilisi sidemeid ja põhjustavad seeläbi materjalide deformatsiooni [22,24]. Lisaks mõjutavad materjali omadusi veel teisedki jahvatamise parameetrid nagu kuulide suurus, kiirus ning jahvatamise aeg [24,25]. Oluline on ka see, mis keskkonnas jahvatamine läbi viiakse, sest võimalik on nii märg- kui ka kuivjahvatus [26].

Protsessi käigus on võimalik tekitada (süsinik)materjalile juurde defekte ning eeldatavalt suurendab kuulveskis jahvatamine aktiivtsentrite osakaalu materjali pinnal [27,28]. Meetodi lihtsuse, paindlikkuse ja madalate kulude tõttu on see laialdaselt kasutatav viis tootmaks suurt kogustes modifitseeritud omadustega materjali. Viimastel aastatel on see meetod pälvinud palju tähelepanu ning mitmete uuringutega on hinnatud kuulveskis jahvatatud süsiniknanomaterjalide võimalikke rakendusi erinevates valdkondades, sealhulgas energeetikas, keskkonnas ja biomeditsiinis [22]. Kuulveskit on laialdaselt kasutatud süsinikmaterjalide jahvatamisel, sh ka katalüsaatorite valmistamisel, kuna jahvatamise teel on mõned valmistatud katalüsaatoritest osutunud tavapäraselt valmistatud katalüsaatoritest aktiivsemateks [15,29–34]. Selle üheks põhjuseks on peetud pooride avade suurenemist ning pooride pikkuse lühenemist osakeste suuruse vähenemisel [26]. Ka meie töörühmas on kasutatud kuulveskis jahvatamist katalüsaatormaterjalide valmistamisel, see tähendab algmaterjali (näiteks CDC) peenestamisel, heteroatomite ja siirdemetallidega dopeerimisel [15,29,34]. Samas pole kuulveskis jahvatatud CDC materjale varem süstemaatiliselt uuritud ning see on oluline just sellest aspektist lähtudes, et näidata, mis tingimustel eripind väheneb ja mis tingimustel ei vähene nii drastiliselt ja samas näidata, millised on jahvatatud CDC materjalide elektrokeemilised omadused vesinikperoksiidi moodustumisel. Tuleb ära märkida, et varasemalt on uuritud küll puhtaid CDC materjale, kuid seda rohkem materjali elektrokatalüütilise aktiivsuse poole pealt [35,36].

1.2.2 Lämmastikuga dopeerimine hüdrotermilisel meetodil

Süsinikmaterjalide pinna modifitseerimise üheks lähenemisviisiks on dopeerimine erinevate heteroaatomitega [37]. Uuringud on näidanud, et see parandab süsinikmaterjalide juhtivust, tagab parema laenguülekande ning materjali stabiilsuse [38]. Heteroaatomitest kasutatakse enim süsinikmaterjalide dopeerimiseks lämmastikku. Lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalide valmistamiseks on rakendatud mitmeid meetodeid. Näiteks on kasutatud süsinikmaterjali (näiteks grafeeni) pürolüüsimist koos lämmastikku sisaldavate reagentidega erinevatel temperatuuridel; grafeenoksiidi töötlemist laseriga, mis on kiire ja lihtne viis lämmastikrühmade süsinikskeleti viimiseks [38,39]. Mõlema meetodi puhul on süsinikmaterjalide pindade modifitseerimiseks kasutatud peamise lämmastikuallikana ammoniaaki [38,39]. Lisaks on süsinikmaterjalide pürolüüsil lämmastikuallikana laialdaselt kasutatud ditsüaanidiamiidi ja uureat [15,40,41]. Süsiniknanomaterjalide sünteesil on rakendatud nn *in situ* meetodit, kus N-dopeeritud süsinikmaterjalide valmistamiseks on lähteaineteks kasutatud näiteks atsetonitriili, melamiini ja polüakrüülnitriili [42]. Hapniku redutseerumisreaktsiooni aktiivsuse tõstmiseks on N-dopeeritud süsinikmaterjalidele lisatud ka siirdemetalle nagu raud, koobalt, vask, mangaan ja nikkel, meetodina on kasutatud näiteks kuulveskis jahvatamist ja sellele järgnevat pürolüüsi [29,43].

Nagu eelpool mainitud, siis üheks võimalikuks variandiks süsinikmaterjali pinna modifitseerimiseks on selle dopeerimine heteroaatomiga. Üheks uuritumaks heteroaatomiks on lämmastik, kuna lämmastik on võimeline seonduma π - π interaktsioonide kaudu sp^2 olekus süsinikuga, mille tulemusel tekib konjugatsioon lämmastiku vaba elektroonpaari ja süsinikstruktuuri süsinike π -elektronide vahel [38]. On leitud, et süsinikmaterjali pinnale on suudetud pärast materjali dopeerimist lämmastikuga tekitada aktiivtsentrid. See on tingitud süsinikuaatomite kõrval asuvate lämmastikurühmade poolt põhjustatud süsinikuaatomite laengujaotuse muutusest [39,44].

Hüdrotermilist töötlemist on heteroaatomitega dopeeritud süsinikmaterjalide valmistamiseks hakatud üha enam rakendama, kuna antud meetodit iseloomustab selle keskkonnasõbralikkus [37,45]. Hüdrotermiline meetod põhineb reagentide töötlemisel autoklaavis vesikeskkonnas kõrgemal temperatuuril ja suurel rõhul. Selle meetodi eeliseks on suhteliselt „leebed“ töötingimused, mis seisnevad madalas töötlemistemperatuuris (näiteks reaktsioon viiakse läbi temperatuuril $< 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) ja üheastmelises sünteesiprotseduuris [45,46]. Selle meetodi abil on võimalik muuta algmaterjalide omadusi. Näiteks on täheldatud, et hüdrotermilisel töötlemisel lämmastikku sisaldava aine juuresolekul on võimalik dopeerida süsinikmaterjale

lämmastikuga, lisaks on suurenenud defektide kogus katalüsaatormaterjalis, mille tulemusel on paranenud materjalide katalüütiline aktiivsus hapniku redutseerumisreaktsiooni suhtes [4]. Röntgenfotoelektronspektroskoopia (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) uuringud on näidanud, et pärast hüdrotermilist töötlemist on süsinikskeletti suudetud viia erinevat tüüpi lämmastikurühmi (näiteks püridiinne-N, pürroolne-N, grafiitne-N, püridiin-N-oksiid) [8].

1.3 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine

Hapniku redutseerimisreaktsioon (*oxygen reduction reaction*, ORR) on üks kõige väljakutsuvamaid ja huvipakkuvamaid teemasid elektrokeemiateaduses, kuna seda protsessi saab rakendada kütuseelementides ja metall-õhk patareides [47] ja ka H₂O₂ elektrosünteesil [48]. ORR võib toimuda kahel võimalikul moel, kas neljaelektronilist reaktsiooniteed mööda, kus hapnik muundatakse täielikult redutseerumisel veeks või kaheelektronilise reaktsioonina, kus toimub hapniku osaline redutseerumine ja moodustub vesinikperoksiid. Hapniku kaheelektronilist redutseerumist on üldiselt peetud ebasoodsaks kõrvalreaktsiooniks, mis takistab soovitud 4-elektronilise reaktsioonitee kulgu polümeerelektrolüütmembraaniga kütuseelementides [49]. Siiski on 2-elektroniline redutseerumine tekitanud viimasel ajal palju huvi ja seda just võimalusel toota vesinikperoksiidi elektrokeemiliselt. Sõltuvalt lahuse pH-st võib reaktsioon toimuda aluselises või happelises keskkonnas ja sellest tulenevalt saab reaktsiooni kirjutada kahel moel [50]. Järgnevalt on ära toodud aluselises keskkonnas toimuvad reaktsioonid nii kahe- kui ka neljaelektronilise hapniku redutseerumisreaktsiooni korral:

Neljaelektroniline hapniku redutseerumine aluselises keskkonnas:



Kaheelektroniline hapniku redutseerumine aluselises keskkonnas:



Kaheelektronilise hapniku redutseerumise tulemusel moodustunud HO₂⁻ võib edasi redutseeruda OH⁻ ionideks:



või katalüütiliselt laguneda OH⁻ ionideks ja hapnikuks:



1.3.1 Dopeerimata süsinikmaterjalid

Kaksiksideme tugevuse tõttu O_2 molekulis toimub selle elektrokeemiline redutseerumine aeglaselt. Seetõttu on näiteks grafiitelektroodil hapniku elektrikeemilise redutseerumise aktivatsioonienergia üsnagi kõrge [51]. Kui võrrelda lämmastikuga dopeeritud ja dopeerimata süsinikmaterjalide ORR-i aktiivsust, on selge, et N-dopeeritud materjalid näitavad ORR-i suhtes suuremat elektrokatalüütilist aktiivsust, seda nii lainealguspotsentiaali kui ka voolutiheduste väärtuste osas [34]. Kirjandusest on teada, et pigem on dopeerimata süsiniknanomaterjalid (grafeen ja GO) passiivsed ORR-i suhtes ning on näidatud, et madalate ülepingtonete korral toimub hapniku redutseerumisprotsess 2-elektronilist reaktsiooniteed mööda, moodustades aluselises keskkonnas HO_2^- ioone [36,52,53]. See on oluline näitaja vesinikperoksiidi elektrosünteesi seisukohast [36].

Mitmeseinaliste süsiniknanotorudega võrreldes on CDC materjalid näidanud suuremaid redutseerumisvoole, mis on tõenäoliselt põhjustatud kõrge grafiitsusest/grafitisatsioonist, mis omakorda viib selliste süsinikmaterjalide mesopoorse struktuurini [36]. CDC materjalide elektrokatalüütilist aktiivsust võivad mõjutada suurus ja nende erinev suurusjaotus. On leitud, et mesopoorsetel süsinikkatalüsaatoritel on positiivsem lainealguspotsentiaal kui seda on mikropoorsetel ja väikese poori diameetriga süsinikmaterjalidel [54]. Lisaks pooride võimalikule mõjule on positiivsemat lainealguspotsentiaali seostatud ka süsinikmaterjali suurema eripinnaga [36]. Nii poorsete kui ka mittepoorsete süsinikmaterjalide puhul on kõrgemat hapniku redutseerumist seostatud süsinik-hapnik funktsionaalrühmadega materjali pinnal [36,52]. Kuna aga puuduvad uurimustööd selle kohta, kuidas mõjutab kuulveskis jahvatamine puhaste CDC materjalide ORR-i aktiivsust, võiks olla huvipakkuv seda just sellest aspektist uurida.

1.3.2 Lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalid

Hapniku redutseerumisreaktsiooni $4e^-$ protsessil kasutatakse katalüsaatormaterjalidena laialdaselt platinat ja selle sulameid ning $2e^-$ protsess võib kulgeda kullal [55–57]. Samas on täheldatud, et alternatiivseks variandiks väärismetallidel põhinevatele katalüsaatoritele on süsinikupõhised metallivabad katalüsaatorid, mille peamiseks eelisteks on odavus, laialdane kättesaadavus ning elektrokeemiline stabiilsus [58]. Seetõttu keskendutakse järjest enam metallivabade katalüsaatormaterjalide, sh N-dopeeritud süsinikmaterjalide valmistamisele,

millel toimuks hapniku elektrokeemiline redutseerumine sõltuvalt eesmärgist, kas $2e^-$ või $4e^-$ reaktsioonitee kaudu [4].

N-dopeeritud süsinikmaterjalide suureks plussiks on peetud nende head elektrokatalüütilist aktiivsust, lisaks ka pinna modifitseerimise lihtsust. Sarnased C ja N aatomite raadiused ($C = 0,77 \text{ \AA}$, $N = 0,74 \text{ \AA}$) ning suur elektronegatiivsuse erinevus ($C \chi = 2,55$, $N \chi = 3,06$) võimaldab hõlpsalt lämmastiku aatomit dopeerida süsinikstruktuuri [59]. Süsinikuaatomite kõrval olevad lämmastikuaatomid mõjutavad sellega laengutiheduse ümberjaotumist, mis on soodne O_2 adsorptsiooniks ja suurendab seega ORR elektrokatalüütilist aktiivsust [50,60]. Lämmastiku sisalduse ja hapniku redutseerumisvoolude vahel on leitud tugev korrelatsioon, mis viitab sellele, et lämmastikrühmad koos kõrvalasetsevate süsinikuaatomitega võivad olla aktiivtsentriteks hapniku redutseerumisreaktsiooni puhul [38]. On leitud, et just kaheelektronilise protsessi korral, mille tulemusel moodustub vesinikperoksiid (HO_2^- aluselises keskkonnas) on seotud lämmastiku sisalduse suurenemisega süsinikmaterjalis. Oluline roll on sel juhul erinevat tüüpi lämmastikrühmadel, mis on viidud süsinikstruktuuri [8].

Hapniku redutseerumise aktiivsuse uurimisest lähtudes on üldiselt lämmastikrühmad N-dopeeritud süsinikstruktuuris jaotunud kolme vormi: grafiitne-N, pürroolne-N ja püridiinne-N [44,61]. Grafiitse lämmastiku puhul eeldatakse, et C aatomid on asendatud N aatomitega grafeeni struktuuri heksagonaalses ringis. Pürroolse-N puhul on lämmastik osa viieliikmelisest süsinikringist, kus N aatom on seotud kahe C aatomiga andes kaks π -elektroni π -süsteemi [44,62]. Püridiinse-N korral on lämmastik osa kuueliikmelisest süsinikringist, kus N aatom on sarnaselt pürroolse lämmastikuga seostunud kahe C aatomiga ning annavad ühe π -elektroni π -süsteemi, kuid selle puhul asuvad N aatomid grafeeni äärealadel või defektides [44,62]. Praegu ei olda täiesti kindlad erinevate lämmastikrühmade rollis, mis võiks olla oluline hapniku kaheelektroniliseks redutseerumiseks [8]. Samas on täheldatud, et grafiitne-N võiks olla potentsiaalne aktiivtsenter, millel toimub kaheelektroniline protsess, kus lõppsaaduseks on vesinikperoksiid [38,63]. Metallivabades süsinikmaterjalides on lämmastikrühmade kõrval oluliseks peetud ka hapnikku sisaldavate rühmade olemasolu HO_2^- moodustamisel aluselises keskkonnas. Tähelepanu on pööratud just kinoonsetele rühmadele süsinikelektroodi pinnal. Neid rühmi peetakse võimalikeks aktiivtsentriteks, kus toimuks 2-elektroniline hapniku redutseerumisprotsess [64,65]. Lisaks lämmastikku sisaldavatele rühmadele süsinikstruktuuris on oluline ka lämmastiku üldine sisaldus, mis võib olla mõjutav tegur hapniku redutseerumisreaktsioonis. Osa uurimuste järgi võib suur lämmastiku kogus suurendada ORR-i aktiivsust, samas on ka vastupidiseid arvamusi, mille kohaselt suur lämmastikusisaldus ei

mängi olulist rolli hapniku redutseerumisel või isegi vähendab ORR aktiivsust [61,66]. Uuritud on mitmeid lämmastikuga dopeeritud süsiniknanomaterjale nagu süsiniknanotorud, grafeen ja ka karbiidset päritolu süsinikmaterjale [15,34,61]. Erineva struktuuriga süsinikmaterjalid on näidanud erinevat elektrokatalüütilist aktiivsust pärast lämmastikuga dopeerimist. Seega on süsiniknanomaterjalide morfoloogia veel üks teguritest mõjutamaks katalüsaatori aktiivsust ja pikaajalist stabiilsust [61]. Tuleb märkida, et grafeenipõhiste materjalide dopeerimist lämmastikuga, kasutades hüdrotermilist töötlemist, eesmärgiga N-dopeeritud materjalidel uurida hapniku redutseerumist vesinikperoksiidi elektrosünteesi eesmärgil on uuritud vähe.

2. Eksperimentaalne osa

2.1 CDC materjalide jahvatamine kuulveskis

Kuulveskis jahvatamiseks kaaluti esmalt karbiidset päritolu süsinikmaterjalid, milleks olid: SiCDC HiB, SiCDC LoB ja TiCDC. Need on soetatud firmast Skeleton Technologies OÜ. Jahvatusprotseduur viidi läbi märjas keskkonnas, lisades Milli-Q vett (Millipore, Inc.), mille kogus oli umbes 1/3 jahvatamismahuti ruumalast. Valmis kaalutud materjalid asetati planetaarsesse kuulveskisse (Fritsch Pulversiette 7). Töötlemiseks kasutati 20 g 0,5 mm läbimõõduga ZrO₂ kuulikesi, materjali jahvatati 2 h jooksul (5 min vaheaegadega), kiirusel 400 p min⁻¹, jahvatusprotseduur on tähistatud kui BM3. Võrdluseks on teistel tingimustel jahvatatud süsinikmaterjal, mille jahvatusprotseduur on tähistatud kui BM1. Selle puhul kasutati 5 mm läbimõõduga ZrO₂ kuulikesi ning ilma solvendi lisamiseta ehk kasutati kuivjahvatuse meetodit. Materjali jahvatamise aeg ning kiirus jäid samaks, mis olid eelnevalt kirjeldatud meetodis. Pärast jahvatamist eemaldati materjal kuulikestest etanooli ja Milli-Q veega ning jäeti ahju kuivama 75 °C juurde.

2.2 Grafeeni ja grafeenoksiidi hüdrotermiline töötlemine

Süsinikmaterjalide lämmastikuga dopeerimiseks kaaluti 20 mg vastavat süsinikmaterjali, millele lisati 30 ml Milli-Q vett, 1,2 ml ammooniumhüdrokksiidi lahust (25%, Lach-ner) ja 400 µl hüdrasiinhüdraati (64%, Acros Organics). Lahust kuumutati 95 °C juures 3 tundi. Pärast sünteesi pesti saadud segu Milli-Q veega vaakumpumba abil. Filtreeritud lahus valati teflon anumasse, lisati juurde 35 ml ammooniumhüdrokksiidi lahust ja pandi autoklaavi. Autoklaav asetati ahju 12 tunniks 150 °C juurde. Järgneval päeval võeti autoklaavis olnud materjal välja, lasti jahtuda ning pesti uuesti Milli-Q veega kasutades vaakumpumpa. Produkt kuivatati ahjus 60 °C juures [39]. Kasutatud süsinikmaterjalideks olid kommertsiaalsed päritolu grafeen (Graphene Supermarket) ja grafeenoksiid (GO, mis sünteesiti kasutades modifitseeritud Hummersi meetodit).

2.3 Pinnauuringud

Kõigi katalüsaatormaterjalide pinnamorfoloogia uurimiseks kasutati skaneerivat elektronmikroskoopi (SEM) Helios Nanolab 600 (FEI), mille korral töös testitavad katalüsaatormaterjalid kanti 5 mm läbimõõduga klaassüsinikust kettale. Võimalike

ebapuhtuste kindlaks- tegemiseks uuritud materjalides kasutati SEM-iga ühendatud energiadiispersiivset röntgenspektroskoopia (*energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDX) meetodit. Pinna elementkoostist uuriti XPS meetodil SCIENTA SES-100 spektromeetri abil. Lisaks kasutati materjalide iseloomustamiseks Ramani spektroskoopiat, mille spektrid registreeriti Renishaw in Via spektroskoobiga, kasutades laserkiirgust lainepikkusel 514,5 nm. Laserikiirgusest põhjustatud ülekuumenemise ja fotokeemia mõju vältimiseks minimeeriti laseri võimsustihedust. Viimaste materjalide puhul kanti proovid ette 1,1×1,1 cm klaassüsinik- (XPS) ja räniplaadile (Raman). SEM-EDX, Ramani ja XPS mõõtmised teostasid ja aitasid vastavate andmete interpretatsioonil vastavalt: Mairo Merisalu, Aleksei Treštšalov ja Arvo Kikas TÜ füüsika instituudist. N-dopeeritud materjalide XPS andmete analüüs teostati prof Gilberto Maia töörühma poolt Mato Grosso do Sul föderaalülikoolis (Brasiilia).

CDC materjalide eripinna ja pooride suurusjaotuse leidmiseks viidi läbi N₂ adsorptsiooni-desorptsiooni analüüs lämmastiku keemistemperatuuri juures kasutades NOVAtouch LX2 instrumenti (Quantachrome Instruments). Pooride koguruumala (V_{tot}) määrati P/P_0 väärtus 0,97 juures. Lämmastiku adsorptsiooniisotermi ja tihedusfunktsionaali mudelit (*quenched solid density functional theory*, QSDFT) kasutati eripinna (S_{DFT}) ja mikropooride ruumala (V_{μ}) leidmiseks. Lisaks kasutati eripinna (S_{BET}) määramiseks Brunauer-Emmett-Telleri teooriat. Need mõõtmised viis läbi Maike Käärik TÜ keemia instituudist, kes aitas ka saadud andmeid tõlgendada.

2.4 Elektrokeemilised mõõtmised

Elektrokeemilisteks testideks kasutati pöörleva rõnga-ketaselektroodi meetodit (*rotating ring-disc electrode*, RRDE). Mõõtmistel kasutati tööelektroodidena klaassüsinikust (*glassy carbon*, GC) ketaselektroodi Au-rõngaga ja GC ketaselektroodi Pt-rõngaga. Au-rõnga ja Pt-rõnga kogumisefektiivsuseks (N) oli 0,22. Kasutati potentsiostaati PGSTAT128N (Metrohm Autolab), AFMSRX rotaatorit (Pine Research) ja pöörlemiskiiruseid sai muuta MSRX seadmega (Pine Research). Potentsiostaati juhiti tarkvara, *General Purpose Electrochemical System*, abil. Enne mõõtmist poleeriti Au- ja Pt-rõngaga GC ketaselektroodid peegelsiledaks. Selleks kasutati 1 μm , 0,3 μm ja viimaks 0,05 μm läbimõõdudega Al₂O₃ pulbreid. Järgnevalt puhastati elektroodide pinnad Al₂O₃ pulbri osakestest ultrahelivannis kõigepealt 2-propanoolis (Sigma-Aldrich) ja siis Milli-Q vees.

GC elektroodid (geomeetrilise pindalaga $0,164\text{ cm}^2$) kaeti vastava katalüsaatormaterjaliga, milleks olid kuulveskis jahvatatud või jahvatamata CDC materjalid ning lämmastikuga dopeeritud grafeen ja grafeenoksiid ja nende dopeerimata vormid. Sõltuvalt kuulveskis jahvatamise protseduurist, kasutades suuremaid või väiksemaid kuule, tähistati materjalid järgnevalt: SiCDC HiB BM1, SiCDC LoB BM3, SiCDC HiB BM3 ja TiCDC BM3, kus BM1 ja BM3 tähistavad jahvatusprotseduuri. Lämmastikuga dopeeritud grafeen ja grafeenoksiid ning dopeerimata grafeen ja grafeenoksiid tähistati vastavalt: N-grafeen, N-GO, grafeen ja GO.

Nii kuulveskis jahvatatud kui ka jahvatamata CDC materjalide jaoks valmistati suspensioonid kontsentratsiooniga 4 mg katalüsaatormaterjali 1 ml solvendi kohta, mis saadi $480\text{ }\mu\text{l}$ 2-propanooli, $480\text{ }\mu\text{l}$ Milli-Q vee ja $40\text{ }\mu\text{l}$ Nafioni lahuse kokku segamisel. Suspensioonid lämmastikuga dopeeritud ja dopeerimata süsinikmaterjalide jaoks valmistati kontsentratsiooniga 3 mg katalüsaatormaterjali 1 ml solvendis, milleks kasutati $485\text{ }\mu\text{l}$ 2-propanooli, $485\text{ }\mu\text{l}$ Milli-Q vett ja $30\text{ }\mu\text{l}$ Nafioni lahust (5 wt\% , Aldrich). Suspensioone töödeldi ultrahelivannis vähemalt 1 h .

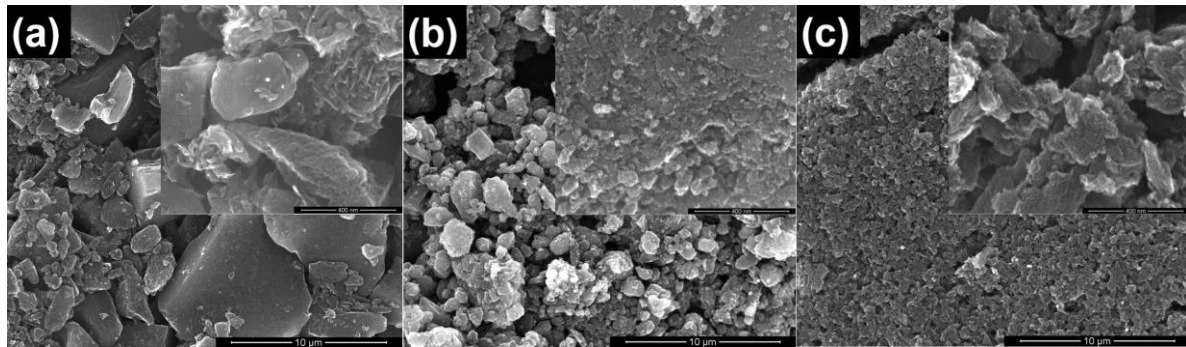
Lõplikuks katalüsaatori koguseks elektroodil oli: (i) jahvatatud ning jahvatamata CDC materjalide korral $100\text{ }\mu\text{g cm}^{-2}$ ja et näha kas katalüsaatorikogus elektroodil mõjutab mõõtmistulemusi kaeti GC elektrood võrdluseks ka 200 ja $400\text{ }\mu\text{g cm}^{-2}$ katalüsaatormaterjaliga ning (ii) N-dopeeritud ja dopeerimata grafeeni ja GO korral $150\text{ }\mu\text{g cm}^{-2}$.

Elektrokeemilised mõõtmised viidi läbi 100 ml mahuga viiekaelalises mõõterakus, mis oli täidetud $0,1\text{ M KOH}$ (Merck) lahusega. Hapniku redutseerumise uurimiseks küllastati lahus hapnikuga ($99,999\%$, AGA) ja fooni mõõtmiseks küllastati lahus argooniga ($99,999\%$, AGA). Lisaks tööelektroodile, milleks oli katalüsaatormaterjaliga kaetud GC ketaselektrood Au-rõnga või Pt-rõngaga, kasutati ka abielektroodi (platinatraad) ning võrdluselektroodina küllastatud kalomelelektroodi (*saturated calomel electrode*, SCE). Enne hapniku elektrokeemilise redutseerumise mõõtmist tsükleeriti Au-rõngas ja Pt-rõngas potentsiaali laotuskiirusel (v) 100 mV s^{-1} vastavalt potentsiaalivahemikes $-1,2$ kuni $0,75\text{ V}$ ja $-1,0$ kuni $0,7\text{ V}$. Mõõtmised viidi läbi järgnevatel ketaselektroodi pöörlemiskiirustel (ω): 300 , 600 , 900 , 1200 , 1600 ja 2000 min^{-1} , kasutades potentsiaali laotuskiirust 10 mV s^{-1} . Argooniga küllastatud lahuses kasutati tsüklilist voltamperomeetriat laotuskiirusega 100 mV s^{-1} ja elektroodi pinna puhastamiseks ning fooni mõõtmisel kasutati laotuskiirust 10 mV s^{-1} .

3. Tulemused ja analüüs

3.1 Kuulveski meetodil jahvatatud ja jahvatamata CDC materjalide pinnauuringud

Kuulveskis jahvatatud ja jahvatamata CDC materjalide uurimiseks kasutati SEM meetodit, et näha jahvatamise mõju materjalide pinnamorfoloogiale. Ülevaade jahvatamata ja jahvatatud CDC materjalide SEM mõõtmise tulemustest on toodud joonisel 1 ja L-1 (lisa).



Joonis 1. Skaneeriva elektronmikroskoobiga tehtud mikrofotod (a) jahvatamata SiCDC HiB, (b) SiCDC HiB BM1 ja (c) SiCDC HiB BM3 materjalidest.

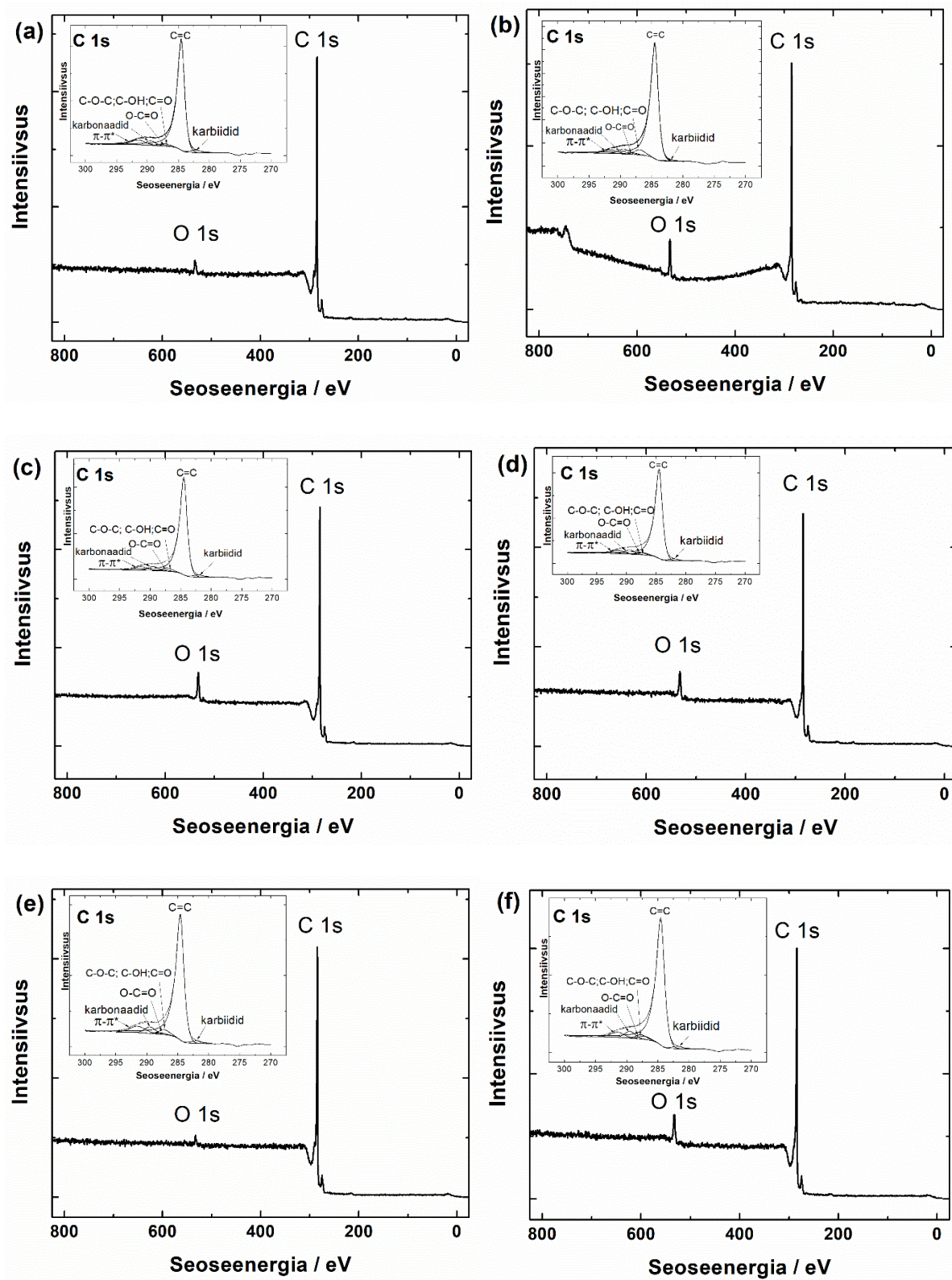
Pärast kuulveskis jahvatamist on muutunud kõikide uuritud CDC materjalide pinnamorfoloogia (joonis 1; joonis L-1 (lisa)), mis sõltus peamiselt kasutatud ZrO_2 kuulide suuruselt. SEM piltidelt võib ligikaudselt hinnates näha, et algmaterjalides on erineva suurusega väga suuri osakesi (umbes 1-10 μm), mis on segatud väiksematega. Eelnevalt meie töörühmas uuritud SiCDC LoB ja TiCDC materjalide puhul on SEM pildid näidanud, et CDC erinevas suurusel osakesed omavad ebakorrapärase süsinikstruktuuri, mida võib väita ka selles töös uuritud CDC materjalide kohta [29,67]. Pärast CDC materjalide jahvatamist (BM1 ja BM3) on näha, et osakeste suurus on märkimisväärselt vähenenud ning BM3 protseduuri kasutades on materjalide üldine morfoloogia peene pulbri sarnane. Need osakesed tunduvad olevat väikesemad kui 0,8 μm , mida on täheldanud Malmberg jt oma uuringus, kus nad kasutasid CDC (esialgseks CDC materjali osakeste suuruselks mõõdeti 1-5 μm) materjalide eeltöötluks erinevaid jahvatusprotseduure [68].

Materjalide elementkoostise uurimiseks kasutati XPS meetodit, lisaks tehti ka SEM-EDX analüüs võimalike ebapuhtuste kindlakstegemiseks uuritud materjalides. Üldiselt peetakse CDC materjale puhasteks süsinikmaterjalideks, milles muude elementide sisaldus (nt hapnik) on null või seda on ebaoluliselt vähe [69]. Nagu jooniselt 2 näha, siis kõikide uuritud materjalide puhul on olemas kõrge C1s piik, mis vastab sp^2 hübridisatsioonil olevale süsinikule ja asub umbes 284,6 eV juures [70,71]. Seda kinnitab ka C1s piigi komponentideks lahutamine

(joonis 2, sisemised joonised), et kõige suurema osakaalust moodustab sp^2 süsinik, mis on kooskõlas ka kirjandusega [69]. Samuti võib täheldada 532 eV juures hapniku (O1s) piiki, mis vastab C-O-C estris ja OH hüdroksüülis olevatele rühmadele [71]. Esialgsetes CDC materjalides jäi vastavalt mõlemale uuringule hapnikusisaldus XPS andmetel 2-8 at% lähedale (tabel L-1) ja SEM-EDX näitas hapniku sisalduseks umbes 4 wt%, mida kinnitab ka kirjanduses leitu [54]. Pärast kuulveskis jahvatamist on SiCDC HiB ja TiCDC puhul hapniku kontsentratsioon materjalide pinnal suurenenud (tabel L-1). SiCDC LoB puhul võib aga täheldada vastupidiselt teistele materjalidele O1s piigi vähenemist ning selle arvelt C1s oma suurenemist, kuid muutus pole märkimisväärselt suur. Kuna ühtegi materjali pole mingil moel dopeeritud, siis eriti olulised on siinkohal erinevat tüüpi hapnikku sisaldavad rühmad, mis kirjanduse kohaselt võivad elektrolüütilist aktiivsust ORR protsessi suhtes parandada ning samas aidata ka kaasa selektiivsele H_2O_2 moodustumisele. Nii jahvatamata kui ka kuulveskis jahvatatud materjalide puhul täheldati kinoonsetele rühmadele osutuva funktsionaalrühma C=O esinemist (joonis 2, sisemised joonised), mis on kirjanduse kohaselt eeldatavalt üks põhilisi aktiivtsentreid 2e^- ORR protsessi jaoks [72]. Hapnikku sisaldavatest rühmadest on veel ka C-O-C ja O=C-OH karboksüülrühma varasemalt peetud olulisteks funktsionaalrühmadeks selektiivse 2e^- reaktsioonitee puhul [56,72], mis samuti oli antud materjalides esindatud.

SEM-EDX tulemustest selgub, et nii räni (Si) kui ka titaani (Ti) on mingil määral lähtekarbiididest CDC materjalidesse sisse jäänud (tabel L-1, lisa). See näitab, et metalli eemaldamine karbiididest pole olnud 100% edukas. Pärast jahvatamist on näha ka tsirkooniumi sisalduse tõusu, mis on põhjustatud suure tõenäosusega ZrO_2 kuulidest, mida kasutati jahvatamistel.

Eripinna ja poorsuse hindamiseks viidi läbi N_2 adsorptsiooni-desorptsiooni analüüs. Tabelis 1 on näha, et kõikide materjalide puhul on pärast kuulveskis jahvatamist eripind vähenenud, kuid muutus pole üleliia suur, välja arvatud SiCDC HiB BM1 korral, kus eripind vähenes umbes 70%. Siinkohal tuleb märkida, et võrdlusena toodud SiCDC HiB BM1 erineb teistest jahvatatud materjalidest (BM3) kasutatud kuulikeste suuruse poolest. Siit võib ka järeldada, et eripinna drastilist vähenemist saab ära hoida kasutades väiksema diameetriga ZrO_2 kuule. SiCDC LoB BM3 ja TiCDC BM3 korral on pärast jahvatamist suurenenud pooride koguruumala ning vähenenud mikropoorsus, mis võib viidata sellele, et juurde on tekkinud mesopore. Samas SiCDC HiB BM3 võib täheldada mõningast kogupoorsuse vähenemist, kuid see pole nii märgatavalt langenud nagu SiCDC HiB BM1 korral.

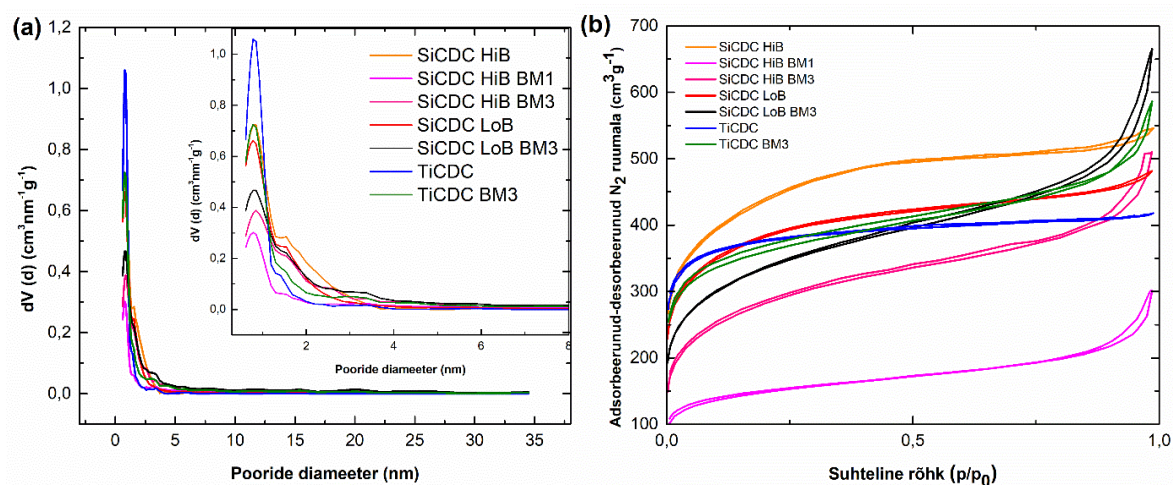


Joonis 2. XPS meetodil mõõdetud ülevaatespektrid ja C1s kõrglahutusega spektrid: (a) SiCDC HiB; (b) SiCDC HiB BM3; (c) SiCDC LoB; (d) SiCDC LoB BM3; (e) TiCDC ja (f) TiCDC BM3.

Tabel 1. N₂ adsorptsiooni-desorptsiooni analüüsil saadud parameetrilised väärtused jahvatamata ja kuulveskis jahvatatud CDC materjalide kohta.

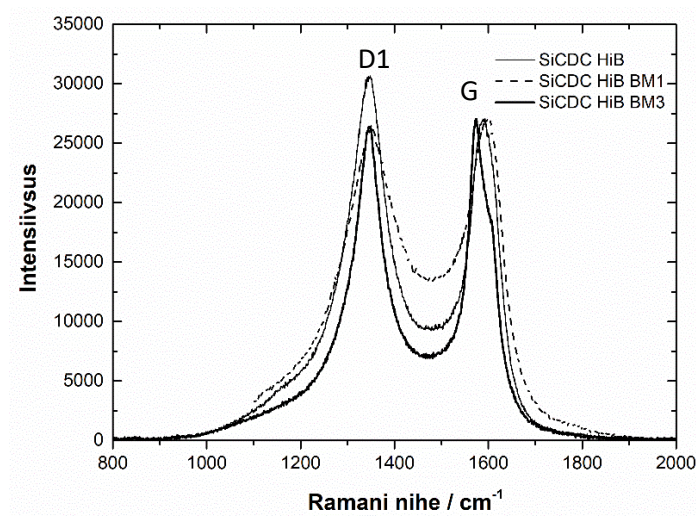
Materjal	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	$S_{\text{DFT}} (\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	$V_{\text{tot}} (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$	$V_{\mu} (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$
SiCDC HiB	1548	1420	0,83	0,74
SiCDC HiB BM1	522	530	0,39	0,2
SiCDC HiB BM3	1004	889	0,72	0,38
SiCDC LoB	1353	1278	0,73	0,55
SiCDC LoB BM3	1189	1080	0,9	0,45
TiCDC	1316	1345	0,64	0,55
TiCDC BM3	1296	1255	0,81	0,52

Järgnevalt on välja toodud CDC materjalide pooride suurusjaotuse ja adsorptsiooniisotermide graafikud (joonis 3). TiCDC on Ia ning SiCDC LoB ja HiB Ib tüüpi isotherm nagu on näha joonisel 3b [73]. Nii Ia kui ka Ib tüüpi isotherm on iseloomulik mikropoorsetele süsinikele, seega kõik lähteained on mikropoorised. Ia vastab kitsamale poorijaotusele (TiCDC), mida näitab ka pooride suurusjaotuse graafik, kus sisuliselt kõik poorid on 0,8 nm diameetriga. SiCDC LoB ja HiB Ib tüüp vastab laiemale poorijaotusele (erineva suurusega poorid), kus lisaks enamikele 0,8 nm läbimõõduga pooridele on ka piik 1,5 nm kohal. Jahvatatud materjale kindlatesse isothermi tüüpidesse paigutada on raske, kuna aga nende isothermide graafilised kujud (joonis 3b) on erinevad võrreldes jahvatamata materjalidega, siis on selge, et jahvatamine on muutnud vastavate CDC materjalide poorset struktuuri.



Joonis 3. Jahvatamata ja jahvatatud CDC materjalide (a) pooride suurusjaotuse ja (b) isothermide graafik.

Joonisel 4 on näidatud Ramani spektrid SiCDC HiB ja selle jahvatatud variantide BM1 ja BM3 puhul. Esimene piik on umbes 1350 cm^{-1} juures ja vastab D1-piigile (*disorder*, ebakorrapärane grafiidivõre), ning teine piik on 1580 cm^{-1} lähedal, seda nimetatakse G-piigiks (*graphitic*, korrapärane grafiidivõre) [74]. Defektide hulga hindamiseks kasutatakse nende kahe piigi integreeritud pindalade I_{D1}/I_G suhte väärtusi, kus üldiselt suurema suhtarvu korral on materjalis ka defekte rohkemal määral. Joonisel 4 ja tabelis L-2 (lisa) võib täheldada erinevate laiustega D1 ja G piike. Piikide laienemisel suureneb ka struktuuri ebakorrapärasus, mis võib toimuda defektide arvelt.



Joonis 4. Ramani spektrid SiCDC HiB ja selle jahvatatud variantide BM1 ja BM3 korral.

Käesolevas töös saadud tulemuste põhjal saab järeldada, et erinevad kuulveskis jahvatamise protseduurid (BM1 ja BM3) näitavad suhteliselt erinevaid tulemusi. BM1 protseduuriga jahvatatud SiCDC HiB korral on oluliselt suurenenud struktuuri korrapärasus, samas kui BM3 protseduuriga jahvatatud materjali puhul on justkui paranenud SiCDC HiB materjali struktuur, see tähendab, et toimunud on kahjustunud grafiidivõre osaline taastamine. Kuigi SiCDC HiB BM3 korral on D1 ja G piik oluliselt kitsenenud, siis I_{D1}/I_G väärtus on hüppeliselt kasvanud (tabel L-2, lisa). Pärast kuulveskis jahvatamist TiCDC ja SiCDC LoB materjalide struktuuris suuri muutusi ei olnud (joonis L-1, lisad). Suuremad D1 ja G piigi laiused TiCDC materjalis viitavad rohkematele defektidele võrreldes SiCDC LoB materjaliga. Samas I_{D1}/I_G suhtarv nii algmaterjalide kui ka jahvatatud materjalide puhul (protseduuril BM3) oli enamjaolt sama ning muutus oli märkimisväärselt väike (tabel L-2, lisa). Seega võib järeldada, et väikeste kuulikestega kuulveskis jahvatamine väga palju algmaterjali omadusi ei mõjuta.

3.2 Hapniku redutseerumine kuulveskis jahvatatud CDC materjalidel

Enne elektrokeemilisi mõõtmisi oli erinevaid CDC materjale eelnevalt kuulveskis jahvatatud, võrdluse eesmärgil tehti mõõtmised ka jahvatamata CDC materjalidele. Vastavatel CDC materjalidel peroksiidi tekkeprotsendi ($\%HO_2^-$) uurimiseks viidi läbi mõõtmised RRDE meetodil. $\%HO_2^-$ leidmiseks kasutati RRDE mõõtmisel saadud tulemusi ning valemit (5):

$$\%HO_2^- = \frac{\frac{2I_d}{N}}{I_d + \frac{I_r}{N}} \times 100\% \quad (5)$$

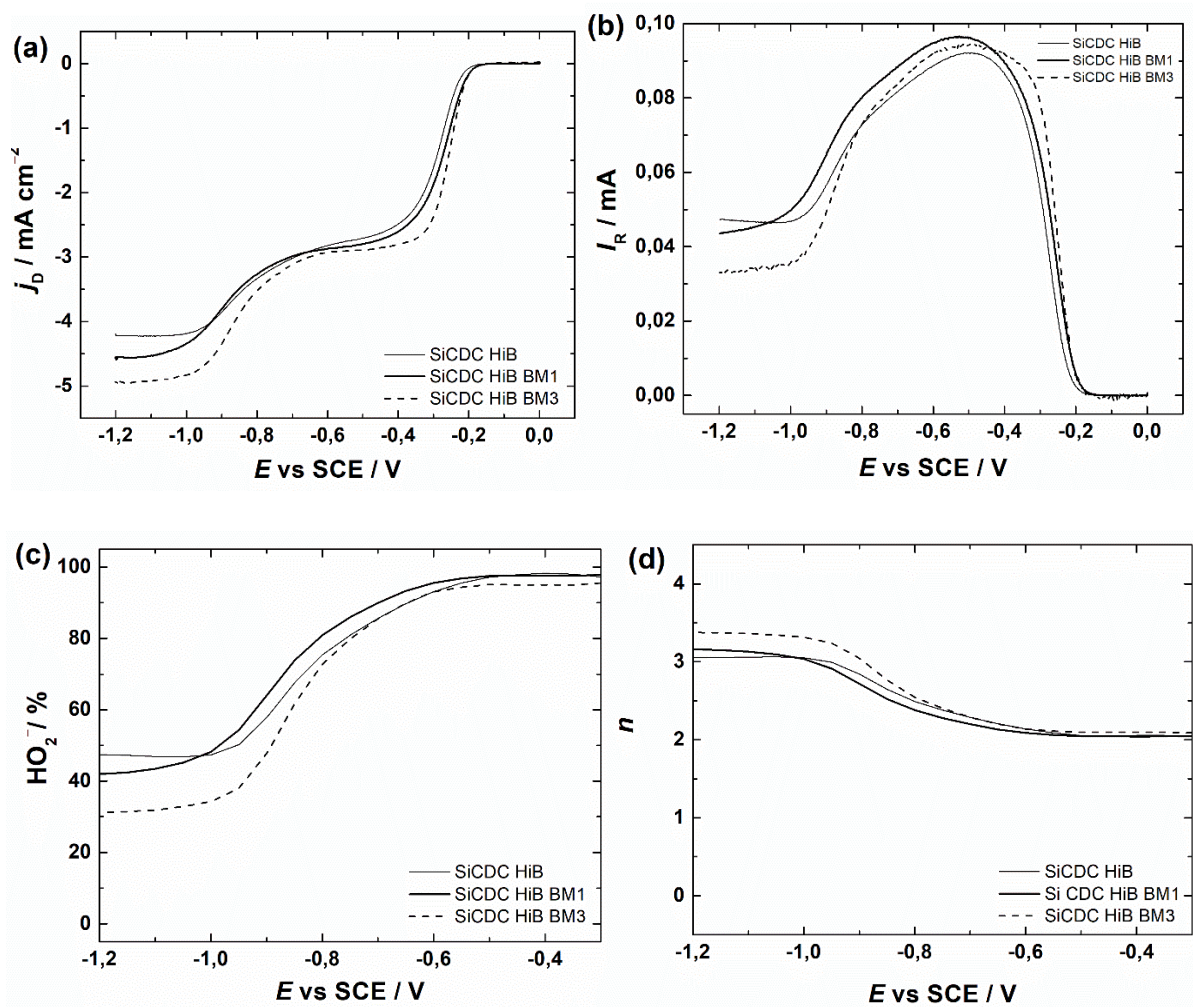
kus I_d ja I_r on ketta ja rõnga voolud, N on Au-rõnga ja Pt-rõnga kogumiseefektiivsus ($N=0,22$).

Üleminevate elektronide arvu (n) leidmiseks kasutati valemit (6):

$$n = \frac{4I_d}{I_d + \frac{I_r}{N}} \quad (6)$$

Hapniku elektrokeemilist redutseerumist uuriti hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses. Joonisel 5a on näha SiCDC HiB ja selle kahe jahvatatud variandi polarisatsioonikõverad pöörlemiskiirusel 1600 p min^{-1} . Pärast jahvatamist on näha mõningaid muutusi. $-0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ juures määratud lainealguspotsentsiaal (*onset potential*, E_{onset} , tabel L-3, lisa) on nihkunud veidike positiivsemaks, algmaterjali puhul oli $E_{\text{onset}} -0,21 \text{ V}$ ning pärast jahvatamist oli nii BM1 kui ka BM3 korral $E_{\text{onset}} -0,19 \text{ V}$. Mõnevõrra paremale ORR-i aktiivsusele viitavad ka suurenenud voolutihedused negatiivsetel potsentsiaalidel ning positiivsemale potsentsiaalile nihkunud poollainepotsentsiaalid ($E_{1/2}$, tabel L-3, lisa). Väiksemate kuulidega jahvatatud SiCDC HiB BM3 korral on aga eriti ilusti välja joonistunud kahe laineline polarisatsioonikõver (joonis 5a), mis on iseloomulik $2 \times 2e^-$ protsessile, kus vaheühendina moodustub HO_2^- , kuid lõppsaaduseks on OH^- ioonid [52]. Sarnaseid tulemusi on saadud ka varasemalt dopeerimata CDC materjalidel, kus positiivsematel potsentsiaalidel asuvat hapniku redutseerumise lainet polarisatsioonikõveral on seostatud just kinoonsete rühmadega [36,54].

Kui elektrokatalüütilise aktiivsuse poolest näitas SiCDC HiB BM3 kõige paremaid tulemusi, siis HO_2^- selektiivsus mõõdetud potsentsiaalide vahemikus jäi kõige kehvemaks (95-31%) (joonis 5c). SiCDC HiB BM1 korral oli HO_2^- moodustumine kogu ORR protsessi jooksul sarnane algmaterjalil toimunud vesinikperoksiidi tekkele, kuid näitas kuni -1 V alati natuke paremat HO_2^- moodustumist. Kõrgeim saagis registreeriti nii SiCDC HiB kui ka SiCDC HiB BM1 korral umbes 98% juures (kuni $-0,6 \text{ V}$), kuid polarisatsioonikõvera lõpus oli vastavalt 47 ja 41%. Üleminevate elektronide arv (n) (joonis 5d) on kooskõlas peroksiidi moodustumisega, kus umbes $-0,6 \text{ V}$ juures hakkab n väärtus tõusma ning HO_2^- moodustumine vastavalt langema.



Joonis 5. (a) Hapniku redutseerumise ja (b) vesinikperoksiidi oksüdeerumise polarisatsioonikõverad O_2 -küllastatud 0,1 M KOH lahuses jahvatamata ja kahel erineval protseduuril jahvatatud SiCDC HiB ($\omega = 1600 \text{ p min}^{-1}$, $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$), kus (a) voolutihedused kettal; (b) voolutugevused Au-rõngal või Pt-rõngal; (c) HO_2^- tekkeprotsent; (d) üleminevate elektronide arvu (n) sõltuvus potentsiaalst. Katalüsaatori kogus: $100 \mu\text{g cm}^{-2}$.

Peroksiidi oksüdeerumise polarisatsioonikõverad (joonis 5b) näitavad, et kõige parema selektiivsuse HO_2^- moodustumise osas saavutas SiCDC HiB BM1, mida ilmestavad kenasti ka materjali madalamad n -i väärtused. Selle üheks põhjuseks võib olla suuremate kanalite olemasolu, mis on vajalik kiiremaks ionide transpordiks. Võrreldes SEM pilte (joonis 1 ja L-1), siis on näha, et pärast väikemate ZrO_2 kuulidega jahvatust on materjal jaotunud väga peenikesteks osakesteks ning seetõttu võivad sealt puududa suuremad kanalid. See aga ei pruugi olla kõige sobivam kiireks vesinikperoksiidi välja transpordiks materjalikihist. SiCDC HiB BM1 koosneb üsna erineva suurusega osakestest ja võib sel puhul moodustada mitmekesisematest kanalitest koosnevat struktuuri katalüsaatorkihis. Teisalt peeneteralisem CDC (BM3 protseduurina) materjal võiks olla potentsiaalne ning parem kandidaat

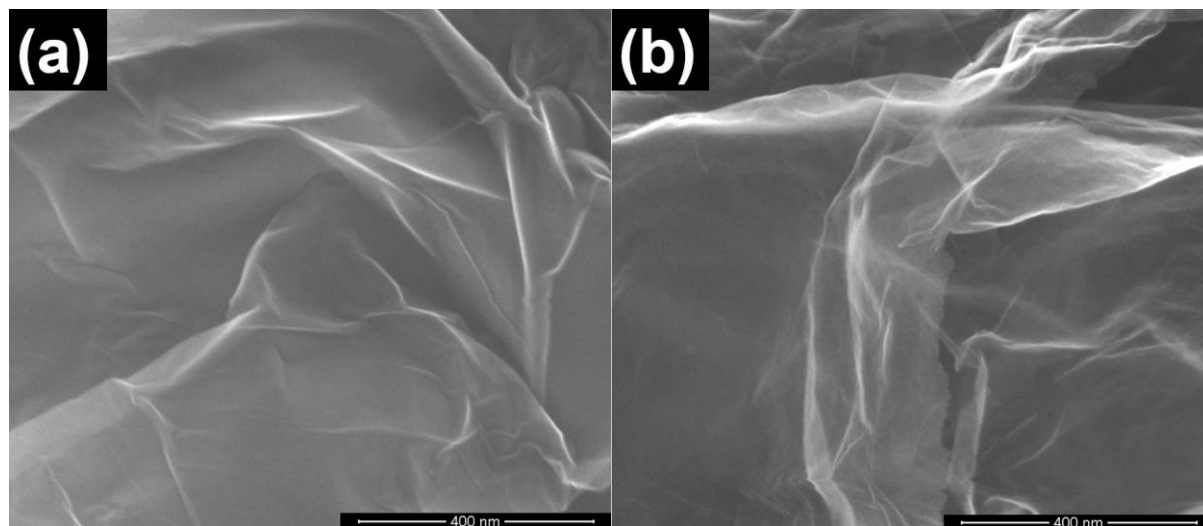
katalüsaatormaterjali kandjana, kuna nagu N_2 adsorptsiooni analüüsist selgus (tabel L-1), siis suudetakse eripind säilitada suuremas osas, samuti muutus veidi ka poorsus (tekis juurde mesopoorust), mis võiks positiivset efekti anda. Seda selles mõttes, et poorid võiksid osaleda rohkemate ORR aktiivtsentrite loomisel, kui näiteks CDC materjale dopeeritakse heteroaatomiga või mõne muu dopandiga [75]. SiCDC LoB BM3 käitumine oli hapniku redutseerumisel sarnane SiCDC HiB BM3 materjalile (joonis L-3, lisa). TiCDC võis märgata mõningat erinevust HO_2^- moodustumise osas (joonis L-4c, lisa). Pärast kuulveskis jahvatamist (BM3 protseduur) oli näha suuremat (ca 80%) vesinikperoksiidi moodustumist kuni potentsiaalini -0,8 V, kuid lõppsaadusena ei erinenud % HO_2^- SiCDC HiB ega SiCDC LoB puhul, jäädes kuskile 30% juurde.

Võrdlusena tehti katsed, kui katalüsaatormaterjali kogus elektroodi pinnal oli $0,2 \text{ mg cm}^{-2}$ ja SiCDC HiB BM3 korral ka $0,4 \text{ mg cm}^{-2}$ (joonised L-2,3,4, tabel L-3). Nagu võiski eeldada, siis suurema katalüsaatorikoguse korral suurenesid ka voolutihedused negatiivsematel potentsiaalidel. SiCDC HiB BM3 (joonis L-2a, lisad) ja TiCDC BM3 (joonis L-4a, lisad) korral muutus E_{onset} vastavalt 20 ja 10 mV positiivsemaks, suurema katalüsaatorikoguse juures SiCDC LoB puhul (joonis L-3a, lisa) lainelalguspotentsiaalis muutusi ei täheldatud. Kuulveskis jahvatatud TiCDC ja SiCDC LoB puhul oli märgata mõningast % HO_2^- langust kui katalüsaatori koguseks oli $0,2 \text{ mg cm}^{-2}$. Jällegi jahvatatud SiCDC HiB korral kui katalüsaatori koguseks oli 0,1 asemel $0,2 \text{ mg cm}^{-2}$, siis HO_2^- tekkeprotsent suudeti negatiivsematel potentsiaalidel säilitada umbes 50% lähedale, mis oli jahvatatud materjalide puhul kõige paremaks HO_2^- moodustumise lõpptulemuseks (joonis L-2c, lisa). Kõige suurema katalüsaatori kogusega ($0,4 \text{ mg cm}^{-2}$) saadud tulemused näitavad sarnast käitumist HO_2^- moodustumisel sellega kui katalüsaatori koguseks oli $0,2 \text{ mg cm}^{-2}$, kuid mõõdetud potentsiaalide vahemikus jääb HO_2^- moodustumise protsent alati natukene kehvemaks, jäädes 87-40% vahele (joonis L-2c, lisad). Kokkuvõtvalt võib öelda, et nii jahvatamata kui ka jahvatatud HO_2^- tekkeprotsent on sarnane: kuni -0,6 V juures 90-100% ning sellest negatiivsemate potentsiaalide suunas hakkab HO_2^- tekkeprotsent langema.

3.3 Dopeerimata ja lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalide pinnauuringud

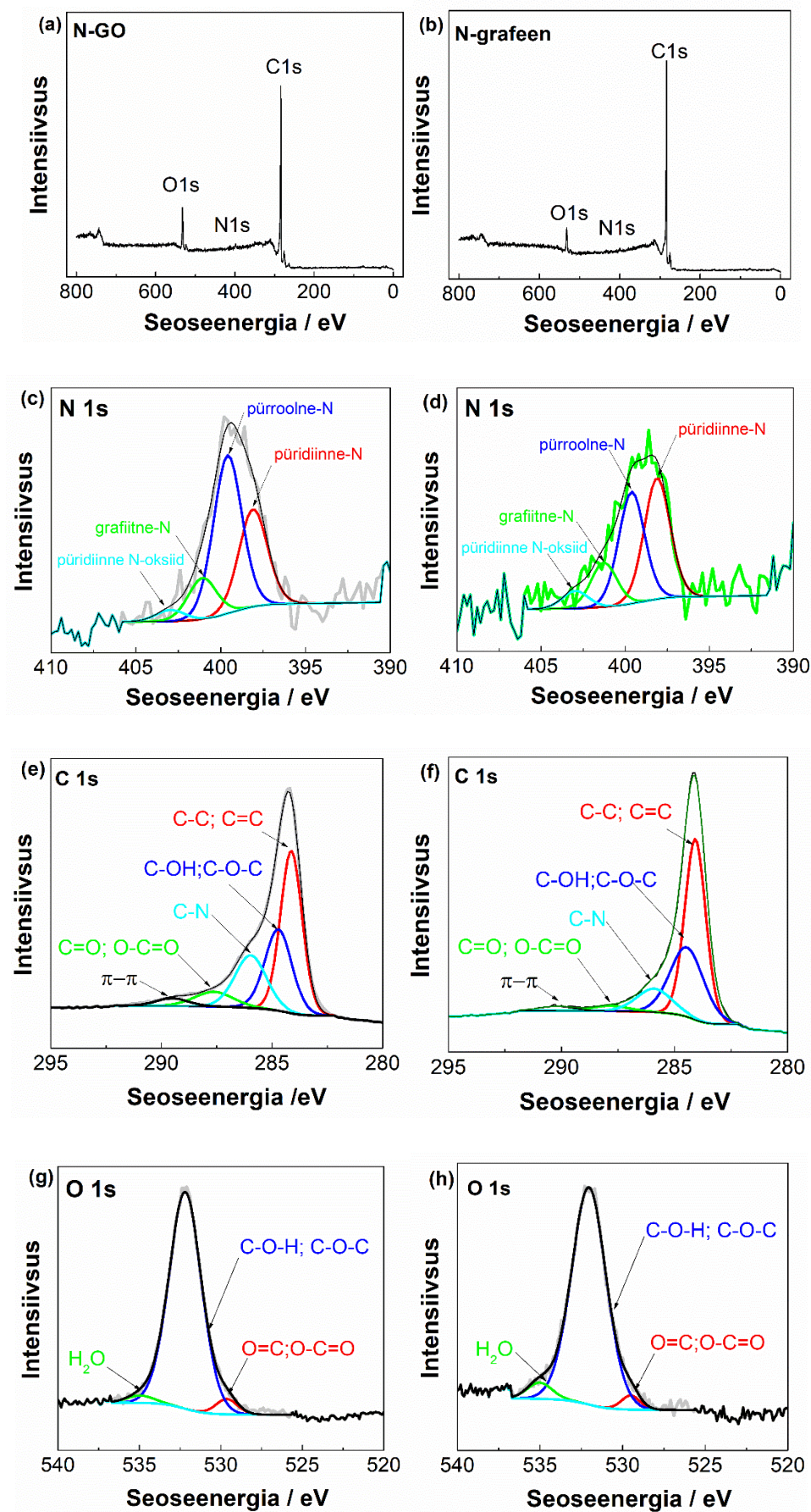
Hindamaks kuivõrd muutis lämmastikuga dopeerimine grafeenipõhiste materjalide pinnamorfoloogiat viidi läbi SEM uuring (joonis 6). Varasemalt on meie töörühmas dopeerimata süsinikmaterjalide (grafeen ja GO) pinda uuritud SEM meetodil [52], mistõttu

saab otseselt võrrelda dopeerimata ja dopeeritud materjale. Pärast lämmastikuga dopeerimist mõlema materjali puhul suuri muutusi pinnamorfoloogias ei täheldatud ning esmavaatlusel sarnanevad N-dopeeritud grafeenipõhised materjalid pigem dopeerimata materjalidele. Nimelt, antud tulemustest on näha (joonis 6), et nii N-GO kui ka N-grafeen sarnanevad n-ö tavalisele grafeenilehele, kus on sees näha ka kortsud ja voldid. Grafeeni puhul pole grafeenikihid nii hästi üksteisest eraldunud kui seda on GO korral, kus kihid on tihedamalt võrreldes GO paiknevate kihtidega [52].



Joonis 6. Skaneeriva elektronmikroskoobi abil saadud mikrofotod (a) N-GO ja (b) N-grafeeni materjalidest.

Pinna elementkoostise uurimiseks kasutati XPS meetodit. Mõlema lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjali puhul on olemas hästi eristuvad C1s ja O1s piigid vastavalt umbes 284 eV ja 532 eV juures ning mitte nii selgesti märgatav N1s piik, mis asub 400 eV lähedal (joonis 7a ja b). Nii N-GO kui ka N-grafeeni puhul oli lämmastiku üldine sisaldus üsna sarnane vastavalt 1,3 ja 0,9 at%. See tähendab, et hüdrotermiline töötlemine toimis ning lämmastikku suudeti mõlema materjali puhul süsinikstruktuuri sisse viia. Sellele viitab ka C-N piigi detekteerimine XPS kõrglahutusspektri C1s piirkonnas (joonis 7e ja f). XPS analüüs tuvastas, et pärast hüdrotermilist töötlemist oli materjalides põhiliselt nelja tüüpi lämmastikrühmi, nendeks olid: püridiinne-N, pürroolne-N, grafiitne-N ja püridiinne-N-oksiid (joonis 7c ja d).

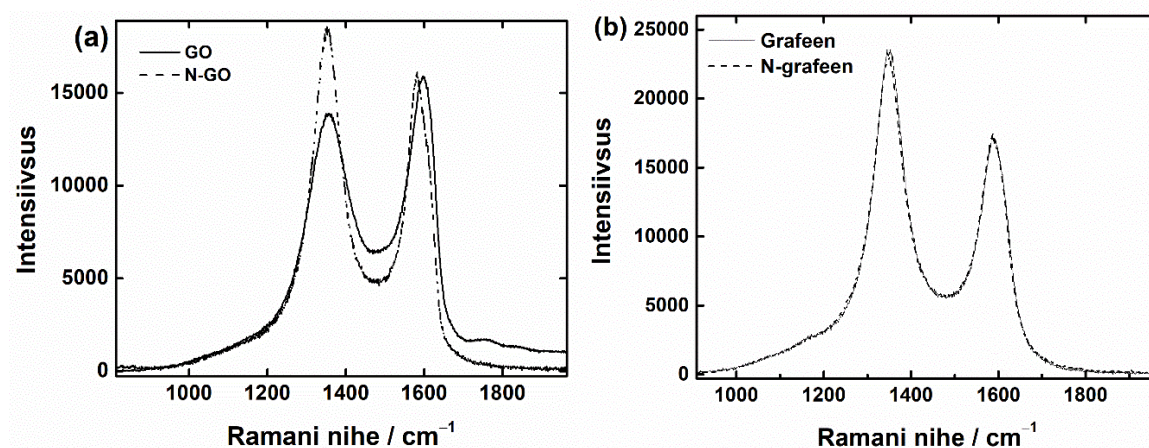


Joonis 7. XPS ülevaate- ja N1s, C1s, O1s piirkonna kõrglahutusspektrid: N-GO (a,c,e,g) ja N-graafen (b,d,f,g).

Ka erinevate lämmastikrühmade sisaldused olid N-GO ja N-grafeeni korral üsna sarnased. Kõige rohkem oli püridiinset ja pürroolset lämmastikku ning grafiitse-N rühma sisaldus oli üsna madal. Märgatavad muutused esinesid pärast lämmastikuga dopeerimist üldises süsiniku ja hapniku sisalduses. Pärast N-dopeerimist suurenes süsiniku sisaldus 73-lt 89 at%-ni ja vähenes 98-lt 89 at%-ni vastavalt N-GO ja N-grafeeni korral. Dopeerimata GO hapniku sisaldus (24 at%) langes pärast lämmastikuga dopeerimist 9,1 at%-ni (N-GO) ja 2 at%-lt suurenes (dopeerimata grafeen) 4,6 at%-ni N-grafeenis.

Võib eeldada, et hapnikusisalduse drastiline vähenemine N-GOs võis olla tingitud sellest, et dopeerimise käigus tekkis lämmastikku juurde hapnikudefektide arvelt. Nagu juba eelnevalt sai mainitud, siis $2e^-$ reaktsioonitee esinemiseks ORR protsessis on olulised ka kinoonsed rühmad [64,65]. Huvitava kombel täheldati aga madalat C=O (kuulub karbonüül- ja kinoonsete rühma) sisaldust (suhteline sisaldus jäi umbes 3-4% vahele) C1s ja O1s piirkonnas mõlema lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjali korral.

Joonisel 8 on näidatud dopeerimata ja N-dopeeritud GO ja grafeeni Ramani spektrid. Tulemused näitavad, et uuritud materjalide struktuur on üsna defektne. Grafeenipõhiste materjalide Ramani spektri G- ja D1-piigi laiused piigi poolkõrgusel olid vastavalt 75 ja 85 cm^{-1} ja suuri muutusi pärast lämmastikuga dopeerimist ei täheldatud (joonis 8b). GO materjalide Ramani spektrid näitavad (joonis 8a), et hüdrotermilise töötlemise ajal (150 °C) justkui GO redutseeritakse osaliselt redutseeritud GO-ks (rGO). Täheldatakse D1-piigi olulist ahenemist 129-lt 94 cm^{-1} -ni ja nõrkade piikide kadumist umbes 1800 cm^{-1} juures. Samuti esines pärast dopeerimist G-piigi nihkumine. Välja arvatud I_{D1}/I_G väärtustes ilmnesisid mõningased muutused mõlema N-dopeeritud materjalide korral. I_{D1}/I_G suhtearvud olid 1,63; 1,67; 1,64 ja 2,03 vastavalt grafeeni, N-grafeeni, GO ja N-GO korral. I_{D1}/I_G väärtuste suurenemine lämmastikuga dopeerimise tõttu viitab süsinikmaterjali struktuuris ebakorrapärasuse kasvule ning defektide olemasolule valmistatud katalüsaatormaterjalides.



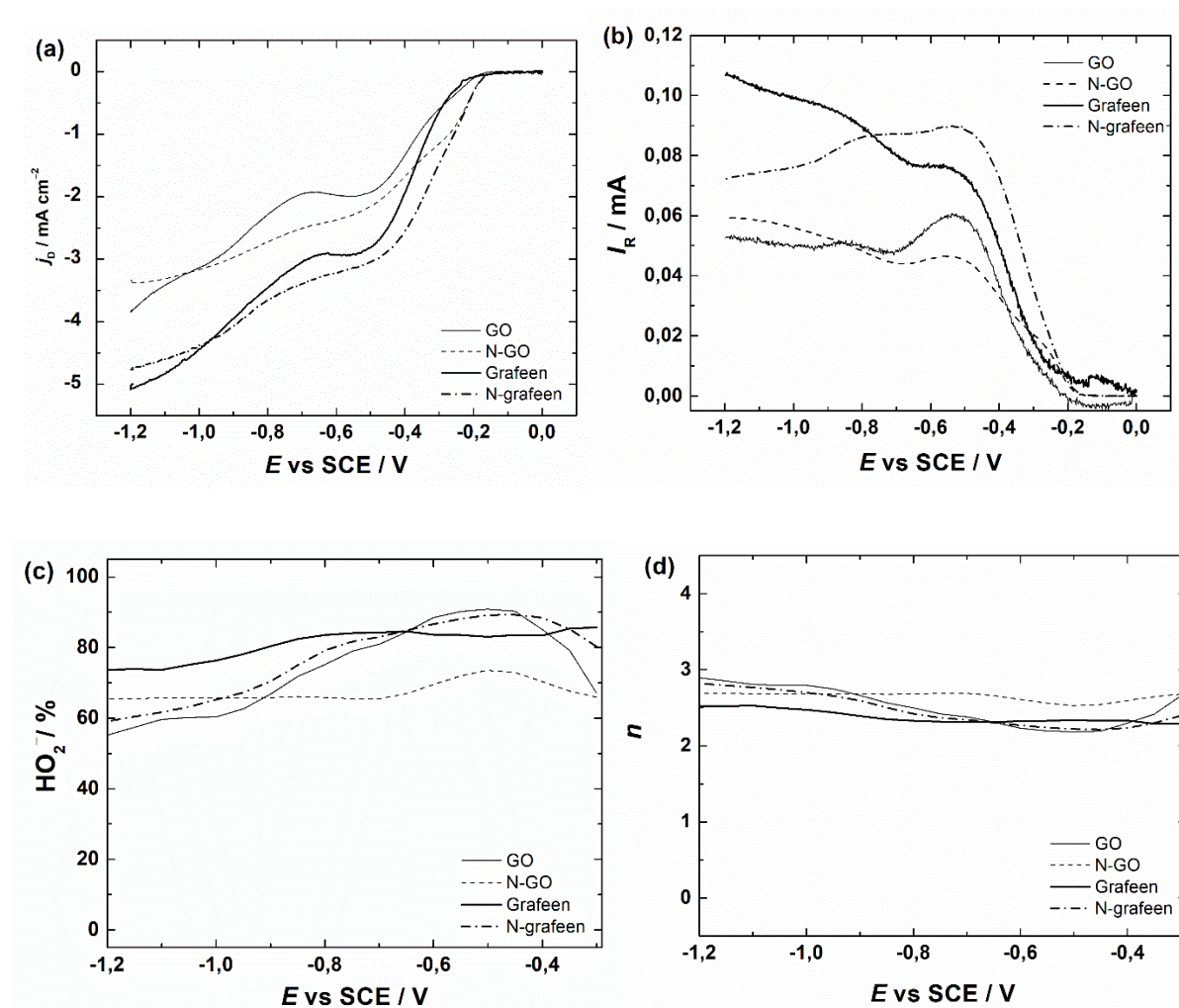
Joonis 8. Ramani spektrid dopeerimata ja N-dopeeritud GO (a) ning dopeerimata ja N-dopeeritud grafeeni (b) korral.

3.4 Hapniku redutseerumine dopeerimata ja lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalidel

Sarnaselt eelpool uuritud CDC-l põhinevatele materjalidele viidi ka lämmastikuga dopeeritud ja dopeerimata grafeenipõhiste materjalide elektokatalüütilise aktiivsuse ning HO_2^- moodustumise uurimiseks läbi mõõtmised RRDE meetodil. Joonisel 9a on näha vastavate süsinikmaterjalide polarisatsioonikõverad pöörlemiskiirusel 1600 p min^{-1} hapnikuga küllastatud $0,1 \text{ M KOH}$ lahuses. Nagu oli eeldatav, siis pärast lämmastikuga dopeerimist süsinikmaterjalide elektrokatalüütiline aktiivsus mõnevõrra paranes, samuti on näha voolutiheduse suurenemist. Lainealguspotentsiaaliks mõõdeti mõlema lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjali puhul $-0,17 \text{ V}$. Samuti olid dopeerimata GO ja grafeeni puhul mõõdetud E_{onset} väärtused sarnased, vastavalt $-0,20$ ja $-0,21 \text{ V}$, mis on kooskõlas varasemalt saadud tulemustega [52]. Tuleb märkida, et sarnased E_{onset} väärtused saadi ka jahvatamata CDC materjalide korral kui katalüsaatori koguseks oli $0,1 \text{ mg cm}^{-1}$ (tabel L-3, lisa). ORR-i aktiivsuse paranemine pärast lämmastikuga dopeerimist võib olla seotud lämmastiku koguse suurenemisega süsinikstruktuuris, mis samamoodi võib mõjutada ka HO_2^- moodustumist ning üleminevate elektronide arvu O_2 molekuli kohta.

N-GO korral jäi HO_2^- selektiivsus kogu uuritud potentsiaalidel vahemikku 65-75% (joonis 9c), samas N-grafeeni puhul oli peroksiidi moodustumise saagis suurem (umbes 80%), kuid hakkas vähenema alates $-0,6 \text{ V}$ ning peroksiidi moodustumine langes umbes 60% juurde (joonis 9c). Mõlema katalüsaatormaterjali puhul jäid arvutatud n -i väärtused vahemikku 2 kuni 3 (joonis 9d), mis tähendab, et tegemist on nii $2e^-$ kui ka $4e^-$ ORR protsessiga, kus vaheühendina tekib

küll HO_2^- , kuid lõpp-produktina hapniku redutseerumisel moodustuvad siiski OH^- ionid. Rõnga voolutugevuste (joonis 9b) langus ORR protsessi käigus on kooskõlas n arvu väärtuste tõusuga ning peroksiidi vähenemisega. HO_2^- moodustumise selektiivsus ning samamoodi ka $2e^-$ reaktsioonitee võib olla seotud erinevate lämmastikrühmade olemasoluga (sealhulgas grafiitne-, pürroolne- ja püridiinne-N) grafeenipõhistes materjalides. Seda kinnitab ka kirjandusest leitu, mille põhjal on väidetud tugevat korrelatsiooni elektrokeemilisel teel toodetud H_2O_2 ning lämmastiku sisalduse vahel [8,14]. XPS andmetest selgus, et püridiinne-N, aga ka pürroolse-N sisaldused on mõlemas lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalis üsna kõrged, see-eest grafiitse-N sisaldus aga madal.



Joonis 9. (a) Hapniku redutseerumise ja (b) vesinikperoksiidi oksüdeerumise polarisatsioonikõverad O_2 küllastatud 0,1 M KOH lahuses dopeerimata ja lämmastikuga dopeeritud GO ja grafeeni korral ($\omega = 1600$ p min $^{-1}$, $\nu = 10$ mV s $^{-1}$), kus (a) voolutihedused kettal; (b) voolutugevused Au-rõngal; (c) HO_2^- tekkeprotsent; (d) üleminevate elektronide arvu (n) sõltuvus potentsiaalist. Katalüsaatori kogus elektroodil 150 $\mu\text{g cm}^{-2}$.

Uuringud on näidanud, et püridiinne-N võib tõsta dopeeritud süsinikmaterjalidel elektrokatalüütilist aktiivsust, mistõttu selle lämmastikrühma kõrge sisaldus võib olla üheks põhjuseks, miks toimus lainealguspotentsiaali nihkumine positiivsemaks käesolevas töös dopeeritud materjalide puhul [38]. Samas on ka püridiinseid N-rühmasid peetud soodsaks $4e^-$ reaktsioonitee esinemiseks aluselises keskkonnas ning grafiitset lämmastikku on tähtsustatud just $2e^-$ ORR protsessi jaoks [38,58]. Kuna püridiinse-N sisaldus oli nii N-GO kui ka N-grafeeni puhul üle kahe korra kõrgem võrreldes grafiitse-N sisaldusega, siis võiks eeldada, et ka see võis mängida rolli, miks HO_2^- tekkeprotsent polnud mõlema materjali puhul päris 100% lähedal ning langes negatiivsematel potentsiaalidel veelgi. Ja nagu XPS analüüsist selgus, siis lämmastikuga dopeeritud grafeenipõhised materjalid sisaldasid ka väga vähe kinoonseid funktsionaalrühmasid.

Samas ei saa välistada defektide olulisust katalüsaatormaterjalides, seda nii ORR-i aktiivsuse tõstmise kui ka selektiivse HO_2^- moodustumise suhtes. Ramani spektroskoopia tulemused kinnitasid, et pärast lämmastikuga dopeerimist suurenes nii GO-s kui ka grafeenis märgatavalt defektide hulk. On näidatud, et defektid võivad olla ORR protsessis aktiivtsentriteks süsinikmaterjalides [4]. Veelgi enam on väidetud, et pinnadefektid saavad olla kasulikud nii $2e^-$ kui ka $4e^-$ reaktsioonitee esinemiseks. Üldiselt on aga HO_2^- või OH^- moodustumise eest vastutavate defektide kindaksmääramine keeruline [58]. Seetõttu on oluline pöörata tähelepanu N-dopeeritud grafeenipõhiste süsinikmaterjalide selektiivsuse parandamisele $4e^-$ või $2e^-$ ORR reaktsioonitee jaoks, mistõttu jätkub uurimine selles suunas ka edaspidi.

Eelnevalt on meie töörühmas põhjalikult uuritud ebapuhtuste/lisandite olemasolu dopeerimata grafeenipõhistes materjalides induktiivsidestatud plasma massispektromeetria abil ning vastavad uuringud ei ole näidanud GO ja grafeeni puhul suuri lisandite sisaldusi. Kuigi GO korral oli leitud mõningane kogus mangaani, täheldati, et see ei mõjutanud vastava materjali ORR-i aktiivsust [34,52]. Seega saab antud bakalaureusetöös välistada mangaani mõju ORR protsessile ning võib eeldada, et katalüsaatormaterjalide elektrokatalüütiline aktiivsus hapniku redutseerumisel paranes materjali lämmastikuga dopeerimisel hüdrotermilise töötlemise korral.

Kokkuvõte

Käesolevas töös uuriti vesinikperoksiidi moodustumist kuulveskis jahvatatud karbiidset päritolu süsinikmaterjalidel (SiCDC HiB, SiCDC LoB ja TiCDC) ja lämmastikuga dopeeritud grafeenil ja grafeenoksiidil. CDC materjalid jahvatati kuulveskis 0,5 mm ZrO_2 kuulikestega 400 p min⁻¹ juures (BM3 protseduur) ja võrdlusena kasutati SiCDC HiB materjali, mis oli jahvatatud 5 mm ZrO_2 kuulikestega (BM1 protseduur). N-dopeeritud süsinikmaterjalid valmistati hüdrotermilisel töötlemisel (150 °C juures, 12 h), millele eelnes 3 tunnine süsinikmaterjali eeltöötlus ammoniumhüdroksiidi ja hüdrasiinhüdraadi lahuses. Hüdrotermilisel töötlemisel oli lämmastikuallikaks ammoniumhüdroksiid. SEM tulemused näitasid, et kuulveskis jahvatamine muutis CDC materjalide pinnamorfoloogiat, osakeste suurused on märkimisväärselt vähenenud. Väikesemate kuulide kasutamine tekitas peeneteralise pulbri sarnase materjali võrreldes sellega, kui oli kasutatud suuremaid kuulikesi. XPS analüüs näitas mõningaid muutusi üldises süsiniku ja hapniku sisalduses. SEM-EDX analüüsist tuli välja, et mõningal määral oli materjalides ka metallijääke (Si, Ti, Zr). N₂ adsorptsiooni-desorptsiooni analüüsist selgus, et eripinna vähenemine polnud nii suur väikesemate kuulidega jahvatamise korral ning jahvatamise käigus muutus kõikide materjalide poorsus. Samas on oluline märkida, et suuremate kuulidega jahvatamisel vähenes CDC materjalide eripind ca 70%. Ramani spektrid kinnitasid, et BM3 protseduuriga jahvatatud materjali struktuuri korrapärasus oli väiksem kui algmaterjali ja BM1 protseduuril jahvatatud materjalide korral. Kõik jahvatatud CDC materjalid näitasid natuke positiivsemat lainealguspotsentiaali, mis võis olla tingitud poorse struktuuri muutustest pärast jahvatamist. HO₂⁻ moodustumises märkimisväärsed muudatusi ei olnud, üldises pildis näitasid jahvatatud materjalid veidi kehvemat HO₂⁻ moodustumise selektiivsust kui algmaterjal. N-dopeeritud süsinikmaterjalidega läbi viidud skaneeriva elektronmikroskoopia uuringust selgus, et suuri muutusi pinnamorfoloogias pärast lämmastikuga dopeerimist ei täheldatud. Röntgenfotoelektronspektroskoopia analüüs näitas, et hüdrotermilise töötlemisega on võimalik süsinikmaterjale dopeerida lämmastikuga ning süsinikstruktuuri suudeti viia nelja erinevat liiki lämmastikrühmi. Dopeeritud grafeenoksiidi lämmastikuisaldus oli 1,3 at% ja grafeenil 0,9 at%. Ramani spektroskoopia tulemustest selgus, et lämmastikuga dopeerimine suurendas defektide arvu uuritud materjalis. Pärast lämmastikuga dopeerimist paranes elektrokatalüütiline aktiivsus nii grafeenoksiidi kui ka grafeeni korral tuginedes lainealguspotsentiaali väärtustele. Ka HO₂⁻ tekkeprotsent hapniku elektrokeemilisel redutseerumisel oli üsna kõrge.

Investigation of electrochemical synthesis of hydrogen peroxide on different type of carbon materials

Iris Palm Summary

In this work, electrochemical synthesis of hydrogen peroxide was studied on ball-milled carbide-derived carbons (SiCDC HiB, SiCDC LoB, TiCDC) and nitrogen-doped graphene and graphene oxide. CDCs were milled using 0.5 mm ZrO₂ beads at 400 rpm (BM3 procedure), in addition SiCDC HiB material was ground using ZrO₂ balls of 5 mm in diameter (BM1) for comparison purposes. N-doped carbon materials were prepared by hydrothermal method (150 °C, 12 h), preceded by 3 hours of pre-treatment of carbon materials in ammonium hydroxide and hydrazine hydrate solution. Ammonium hydroxide was used as a nitrogen source during the hydrothermal method. SEM results showed that ball-milling changed the morphology of ground CDCs, the particle size reduced significantly. Ball-milling with smaller balls produced a fine powder-like material compared to using larger ZrO₂ balls. The XPS results exhibited some changes in the total content of oxygen and carbon. SEM-EDX analysis revealed that there were some metal residues (Si, Ti, Zr) in the material. N₂ adsorption-desorption analysis showed that the specific surface area did not decrease significantly when smaller beads (BM3) were used and the porous structure of all materials slightly changed during the ball-milling. Importantly, the specific surface area of CDC decreased by 70% using BM1. Based on the Raman spectra, specific behaviour after different BM procedures was observed. BM1 increases the number of structural defects, however BM3 procedure significantly improves the structure of SiCDC material. All ground CDC materials showed a slightly more positive shift of the onset potential during the ORR, which may occur due to changes in the porous structure after milling. Overall there were no significant changes in HO₂⁻ formation, however the ground materials showed slightly poorer selectivity for HO₂⁻ formation than initial materials.

SEM images of N-doped graphene-based materials revealed that no significant changes in the surface morphology of N-doped carbon materials were found. XPS measurements showed that N-doping of carbon materials was successful by hydrothermal method and four different types of nitrogen groups were introduced into the carbon structure. The nitrogen content of GO and graphene was found to be 1,3 at% and 0, 9 at%, respectively. Raman spectroscopy detected more defects on the surface after nitrogen doping. N-doped GO and graphene exhibited improved electrocatalytic activity in terms of onset potential. And the percentage of HO₂⁻ formation remained quite high during the electrochemical reduction of oxygen.

Kasutatud kirjandus

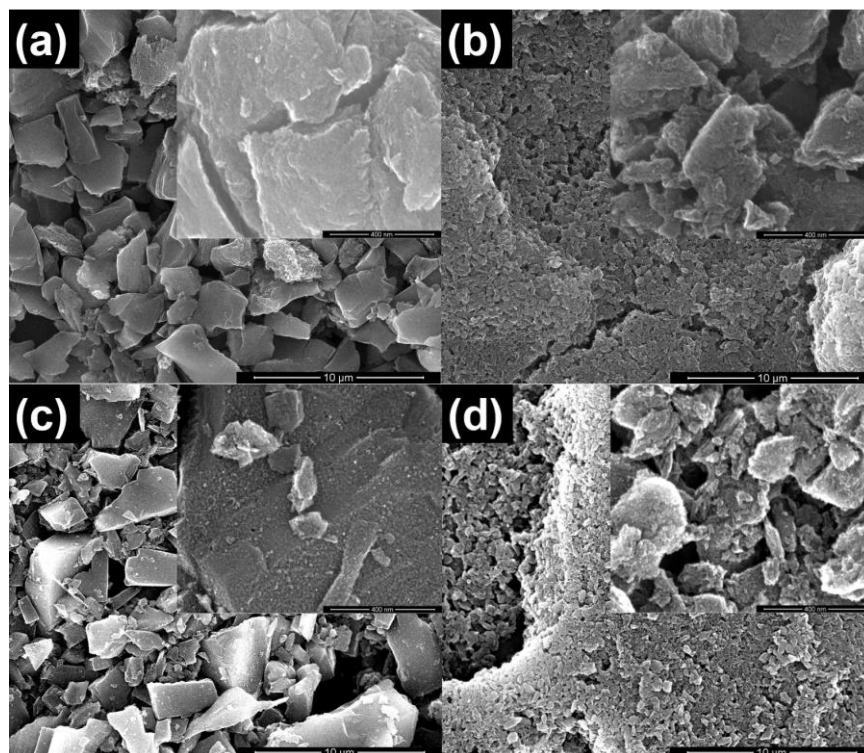
- [1] C. Samanta, Direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen: An overview of recent developments in the process, *Appl. Catal. A: Gen.*, 350 (2008) 133–149.
- [2] J.M. Campos-Martin, G. Blanco-Brieva, J.L.G. Fierro, Hydrogen Peroxide Synthesis: An Outlook beyond the Anthraquinone Process, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45 (2006) 6962–6984.
- [3] S. Yang, A. Verdaguer-Casadevall, L. Arnarson, L. Silvioli, V. Čolić, R. Frydendal, J. Rossmeisl, I. Chorkendorff, I.E.L. Stephens, Toward the Decentralized Electrochemical Production of H_2O_2 : A Focus on the Catalysis, *ACS Catal.*, 8 (2018) 4064–4081.
- [4] L. Han, Y. Sun, S. Li, C. Cheng, C.E. Halbig, P. Feicht, J.L. Hübner, P. Strasser, S. Eigler, In-Plane Carbon Lattice-Defect Regulating Electrochemical Oxygen Reduction to Hydrogen Peroxide Production over Nitrogen-Doped Graphene, *ACS Catal.*, 9 (2019) 1283–1288.
- [5] B. Uslu, S.A. Ozkan, Electroanalytical Application of Carbon Based Electrodes to the Pharmaceuticals, *Anal. Lett.*, 40 (2007) 817–853.
- [6] T. Ariyanto, J. Glaesel, A. Kern, G.-R. Zhang, B.J.M. Etzold, Improving control of carbide-derived carbon microstructure by immobilization of a transition-metal catalyst within the shell of carbide/carbon core–shell structures, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 10 (2019) 419–427.
- [7] M. Noked, A. Soffer, D. Aurbach, The electrochemistry of activated carbonaceous materials: past, present, and future, *J Solid State Electrochem.*, 15 (2011) 1563.
- [8] Y. Jiang, P. Ni, C. Chen, Y. Lu, P. Yang, B. Kong, A. Fisher, X. Wang, Selective Electrochemical H_2O_2 Production through Two-Electron Oxygen Electrochemistry, *Adv. Energy Mater.*, 8 (2018) 1801909.
- [9] N. Daems, X. Sheng, I.F.J. Vankelecom, P.P. Pescarmona, Metal-free doped carbon materials as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction, *J. Mater. Chem. A*, 2 (2014) 4085–4110.
- [10] Y. Zhai, Y. Dou, D. Zhao, P.F. Fulvio, R.T. Mayes, S. Dai, Carbon Materials for Chemical Capacitive Energy Storage, *Adv. Mater.*, 23 (2011) 4828–4850.
- [11] S.L. Candelaria, Y. Shao, W. Zhou, X. Li, J. Xiao, J.-G. Zhang, Y. Wang, J. Liu, J. Li, G. Cao, Nanostructured carbon for energy storage and conversion, *Nano Energy*, 1 (2012) 195–220.
- [12] T.-P. Fellingner, F. Hasché, P. Strasser, M. Antonietti, Mesoporous Nitrogen-Doped Carbon for the Electrocatalytic Synthesis of Hydrogen Peroxide, *J. Am. Chem. Soc.*, 134 (2012) 4072–4075.
- [13] J. Park, Y. Nabae, T. Hayakawa, M. Kakimoto, Highly Selective Two-Electron Oxygen Reduction Catalyzed by Mesoporous Nitrogen-Doped Carbon, *ACS Catal.* 4 (2014) 3749–3754.
- [14] S. Chen, Z. Chen, S. Siahrostami, T.R. Kim, D. Nordlund, D. Sokaras, S. Nowak, J.W.F. To, D. Higgins, R. Sinclair, J.K. Nørskov, T.F. Jaramillo, Z. Bao, Defective Carbon-Based Materials for the Electrochemical Synthesis of Hydrogen Peroxide, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 6 (2018) 311–317.
- [15] J. Lilloja, E. Kibena-Põldsepp, A. Sarapuu, A. Kikas, V. Kisand, M. Käärik, M. Merisalu, A. Treshchalov, J. Leis, V. Sammelselg, Q. Wei, S. Holdcroft, K. Tammeveski, Nitrogen-doped carbide-derived carbon/carbon nanotube composites as cathode catalysts for anion exchange membrane fuel cell application, *Appl. Catal. B: Environ.*, 272 (2020) 119012.
- [16] V. Presser, M. Heon, Y. Gogotsi, Carbide-Derived Carbons – From Porous Networks to Nanotubes and Graphene, *Adv. Funct. Mater.*, 21 (2011) 810–833.
- [17] A. Adetayo, D. Runsewe, Synthesis and Fabrication of Graphene and Graphene Oxide: A Review, *Open J. Compos. Mater.*, 09 (2019) 207–229.
- [18] J. Phiri, P. Gane, T.C. Maloney, General overview of graphene: Production, properties and application in polymer composites, *Mater. Sci. Eng. B*, 215 (2017) 9–28.

- [19] A.T. Smith, A.M. LaChance, S. Zeng, B. Liu, L. Sun, Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites, *Nano Mater. Sci.*, 1 (2019) 31–47.
- [20] S.Y. Toh, K.S. Loh, S.K. Kamarudin, W.R.W. Daud, Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: Synthesis and characterisation, *Chem. Eng. J.*, 251 (2014) 422–434.
- [21] Z. Zhang, H.C. Schniepp, D.H. Adamson, Characterization of graphene oxide: Variations in reported approaches, *Carbon*, 154 (2019) 510–521.
- [22] H. Lyu, B. Gao, F. He, C. Ding, J. Tang, J.C. Crittenden, Ball-Milled Carbon Nanomaterials for Energy and Environmental Applications, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 5 (2017) 9568–9585.
- [23] N. Salah, S.S. Habib, Z.H. Khan, A. Memic, A. Azam, E. Alarfaj, N. Zahed, S. Al-Hamed, High-energy ball milling technique for ZnO nanoparticles as antibacterial material, *Int. J. Nanomed.*, 6 (2011) 863–869.
- [24] M.C. Denis, M. Lefèvre, D. Guay, J.P. Dodelet, Pt-Ru catalysts prepared by high energy ball-milling for PEMFC and DMFC: Influence of the synthesis conditions, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 5142–5154.
- [25] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Prog. Mater. Sci.*, 46 (2001) 1–184.
- [26] M. De Prins, E. Verheyen, G. Vanbutsele, S.P. Sree, K. Thomas, J.-P. Gilson, J. Vleugels, C.E.A. Kirschhock, J.A. Martens, Catalytic activation of all-silica COK-14 zeolite through alumination and particle size reduction using wet ball milling, *Catal. Today*, 334 (2019) 3–12.
- [27] A.E.D. Mahmoud, A. Stolle, M. Stelter, Sustainable Synthesis of High-Surface-Area Graphite Oxide via Dry Ball Milling, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 6 (2018) 6358–6369.
- [28] P. Baláž, High-Energy Milling, in: P. Baláž (Ed.), *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2008: pp. 103–132.
- [29] S. Ratso, M.T. Sougrati, M. Käärik, M. Merisalu, M. Rähn, V. Kisand, A. Kikas, P. Paiste, J. Leis, V. Sammelselg, F. Jaouen, K. Tammeveski, Effect of Ball-Milling on the Oxygen Reduction Reaction Activity of Iron and Nitrogen Co-doped Carbide-Derived Carbon Catalysts in Acid Media, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2 (2019) 7952–7962.
- [30] S. Ratso, M. Käärik, M. Kook, P. Paiste, J. Aruväli, S. Vlassov, V. Kisand, J. Leis, A.M. Kannan, K. Tammeveski, High performance catalysts based on Fe/N co-doped carbide-derived carbon and carbon nanotube composites for oxygen reduction reaction in acid media, *Int. J. Hydrogen Energy*, 44 (2019) 12636–12648.
- [31] P. Teppor, R. Jäger, E. Härk, S. Sepp, M. Kook, O. Volobujeva, P. Paiste, Z. Kochovski, I. Tallo, E. Lust, Exploring Different Synthesis Parameters for the Preparation of Metal-Nitrogen-Carbon Type Oxygen Reduction Catalysts, *J. Electrochem. Soc.*, 167 (2020) 054513.
- [32] P. Teppor, R. Jäger, M. Paalo, R. Palm, O. Volobujeva, E. Härk, Z. Kochovski, T. Romann, R. Härmas, J. Aruväli, A. Kikas, E. Lust, Peat-derived carbon-based non-platinum group metal type catalyst for oxygen reduction and evolution reactions, *Electrochem. Commun.*, 113 (2020) 106700.
- [33] R. Sibul, E. Kibena-Pöldsepp, U. Mäeorg, M. Merisalu, A. Kikas, V. Kisand, A. Treshchalov, V. Sammelselg, K. Tammeveski, Sulphur and nitrogen co-doped graphene-based electrocatalysts for oxygen reduction reaction in alkaline medium, *Electrochem. Commun.*, 109 (2019) 106603.
- [34] R. Sibul, E. Kibena-Pöldsepp, S. Ratso, M. Kook, M. Käärik, M. Merisalu, P. Paiste, J. Leis, V. Sammelselg, K. Tammeveski, Nitrogen-doped carbon-based electrocatalysts synthesised by ball-milling, *Electrochem. Commun.*, 93 (2018) 39–43.
- [35] R. Jäger, P.E. Kasatkin, E. Härk, E. Lust, Oxygen reduction on molybdenum carbide derived micromesoporous carbon electrode in alkaline solution, *Electrochem. Commun.* 35 (2013) 97–99.

- [36] I. Kruusenberg, J. Leis, M. Arulepp, K. Tammeveski, Oxygen reduction on carbon nanomaterial-modified glassy carbon electrodes in alkaline solution, *J. Solid State Electrochem.*, 14 (2010) 1269–1277.
- [37] J. Quílez-Bermejo, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, Metal-free heteroatom-doped carbon-based catalysts for ORR. A critical assessment about the role of heteroatoms, *Carbon*, 165 (2020) 434–454.
- [38] S. Kabir, K. Artyushkova, A. Serov, P. Atanassov, Role of Nitrogen Moieties in N-Doped 3D-Graphene Nanosheets for Oxygen Electroreduction in Acidic and Alkaline Media, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10 (2018) 11623–11632.
- [39] W. Zheng, Y. Zhang, K. Niu, T. Liu, K. Bustillo, P. Ercius, D. Nordlund, J. Wu, H. Zheng, X. Du, Selective nitrogen doping of graphene oxide by laser irradiation for enhanced hydrogen evolution activity, *Chem. Commun.*, 54 (2018) 13726–13729.
- [40] S. Ratso, I. Kruusenberg, M. Vikkisk, U. Joost, E. Shulga, I. Kink, T. Kallio, K. Tammeveski, Highly active nitrogen-doped few-layer graphene/carbon nanotube composite electrocatalyst for oxygen reduction reaction in alkaline media, *Carbon*, 73 (2014) 361–370.
- [41] M. Vikkisk, I. Kruusenberg, U. Joost, E. Shulga, K. Tammeveski, Electrocatalysis of oxygen reduction on nitrogen-containing multi-walled carbon nanotube modified glassy carbon electrodes, *Electrochim. Acta*, 87 (2013) 709–716.
- [42] J. Wu, Z. Pan, Y. Zhang, B. Wang, H. Peng, The recent progress of nitrogen-doped carbon nanomaterials for electrochemical batteries, *J. Mater. Chem. A*, 6 (2018) 12932–12944.
- [43] R. Praats, M. Käärik, A. Kikas, V. Kisand, J. Aruväli, P. Paiste, M. Merisalu, J. Leis, V. Sammelselg, J.H. Zagal, S. Holdcroft, N. Nakashima, K. Tammeveski, Electrocatalytic oxygen reduction reaction on iron phthalocyanine-modified carbide-derived carbon/carbon nanotube composite electrocatalysts, *Electrochim. Acta*, 334 (2020) 135575.
- [44] Q. Wei, X. Tong, G. Zhang, J. Qiao, Q. Gong, S. Sun, Nitrogen-Doped Carbon Nanotube and Graphene Materials for Oxygen Reduction Reactions, *Catalysts*, 5 (2015) 1574–1602.
- [45] Z. Wang, L. Cao, Y. Ding, R. Shi, X. Wang, H. Lu, Z. Liu, F. Xiu, J. Liu, W. Huang, One-step and green synthesis of nitrogen-doped carbon quantum dots for multifunctional electronics, *RSC Adv.*, 7 (2017) 21969–21973.
- [46] Y. Qin, J. Yuan, J. Li, D. Chen, Y. Kong, F. Chu, Y. Tao, M. Liu, Crosslinking Graphene Oxide into Robust 3D Porous N-Doped Graphene, *Adv. Mater.*, 27 (2015) 5171–5175.
- [47] X. Han, K. Wang, G. Zhang, W. Gao, J. Chen, Application of the Electrochemical Oxygen Reduction Reaction (ORR) in Organic Synthesis, *Adv. Synth. Catal.*, 361 (2019) 2804–2824.
- [48] B. Šljukić, C.E. Banks, R.G. Compton, An overview of the electrochemical reduction of oxygen at carbon-based modified electrodes, *J. Iran. Chem. Soc.*, 2 (2005) 1–25.
- [49] J.H. Kim, Y.-T. Kim, S.H. Joo, Electrocatalyst design for promoting two-electron oxygen reduction reaction: Isolation of active site atoms, *Curr. Opin. Electrochem.*, 21 (2020) 109–116.
- [50] Z. Gong, G. Zhang, S. Wang, Electrochemical Reduction of Oxygen on Anthraquinone/Carbon Nanotubes Nanohybrid Modified Glassy Carbon Electrode in Neutral Medium, *J. Chem.*, 2013 (2013) 756307.
- [51] E.P. Randviir, C.E. Banks, The Oxygen Reduction Reaction at Graphene Modified Electrodes, *Electroanalysis*, 26 (2014) 76–83.
- [52] J. Lilloja, E. Kibena-Pöldsepp, M. Merisalu, P. Rauwel, L. Matisen, A. Niilisk, E.S.F. Cardoso, G. Maia, V. Sammelselg, K. Tammeveski, An Oxygen Reduction Study of Graphene-Based Nanomaterials of Different Origin, *Catalysts*, 6 (2016) 108.
- [53] E. Kibena, M. Mooste, J. Kozlova, M. Marandi, V. Sammelselg, K. Tammeveski, Surface and electrochemical characterisation of CVD grown graphene sheets, *Electrochem. Commun.*, 35 (2013) 26–29.

- [54] S. Ratso, I. Kruusenberg, M. Käärrik, M. Kook, R. Saar, M. Pärs, J. Leis, K. Tammeveski, Highly efficient nitrogen-doped carbide-derived carbon materials for oxygen reduction reaction in alkaline media, *Carbon*, 113 (2017) 159–169.
- [55] S. Zhuang, B.B. Nunna, D. Mandal, E.S. Lee, A review of nitrogen-doped graphene catalysts for proton exchange membrane fuel cells-synthesis, characterization, and improvement, *Nano-Struct. Nano-Objects*, (2017).
- [56] C. Xia, Y. Xia, P. Zhu, L. Fan, H. Wang, Direct electrosynthesis of pure aqueous H₂O₂ solutions up to 20% by weight using a solid electrolyte, *Science*, 366 (2019) 226–231.
- [57] Q. Chang, P. Zhang, A.H.B. Mostaghimi, X. Zhao, S.R. Denny, J.H. Lee, H. Gao, Y. Zhang, H.L. Xin, S. Siahrostami, J.G. Chen, Z. Chen, Promoting H₂O₂ production via 2-electron oxygen reduction by coordinating partially oxidized Pd with defect carbon, *Nat. Commun.*, 11 (2020) 2178.
- [58] J. Zhang, H. Zhang, M.-J. Cheng, Q. Lu, Tailoring the Electrochemical Production of H₂O₂: Strategies for the Rational Design of High-Performance Electrocatalysts, *Small*, 16 (2019) 1902845.
- [59] Q. Lv, W. Si, J. He, L. Sun, C. Zhang, N. Wang, Z. Yang, X. Li, X. Wang, W. Deng, Y. Long, C. Huang, Y. Li, Selectively nitrogen-doped carbon materials as superior metal-free catalysts for oxygen reduction, *Nat. Commun.*, 9 (2018) 1–11.
- [60] M. Zhou, H.-L. Wang, S. Guo, Towards high-efficiency nanoelectrocatalysts for oxygen reduction through engineering advanced carbon nanomaterials, *Chem. Soc. Rev.*, 45 (2016) 1273–1307.
- [61] Z. Wu, M. Song, J. Wang, X. Liu, Recent Progress in Nitrogen-Doped Metal-Free Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction, *Catalysts*, 8 (2018) 196.
- [62] H. Wang, T. Maiyalagan, X. Wang, Review on Recent Progress in Nitrogen-Doped Graphene: Synthesis, Characterization, and Its Potential Applications, *ACS Catal.*, 2 (2012) 781–794.
- [63] Y. Sun, S. Li, Z.P. Jovanov, D. Bernsmeier, H. Wang, B. Paul, X. Wang, S. Kühl, P. Strasser, Structure, Activity, and Faradaic Efficiency of Nitrogen-Doped Porous Carbon Catalysts for Direct Electrochemical Hydrogen Peroxide Production, *ChemSusChem*, 11 (2018) 3388–3395.
- [64] K. Tammeveski, K. Kontturi, R.J. Nichols, R.J. Potter, D.J. Schiffrin, Surface redox catalysis for O₂ reduction on quinone-modified glassy carbon electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, 515 (2001) 101–112.
- [65] A. Sarapuu, K. Vaik, D.J. Schiffrin, K. Tammeveski, Electrochemical reduction of oxygen on anthraquinone-modified glassy carbon electrodes in alkaline solution, *J. Electroanal. Chem.*, 541 (2003) 23–29.
- [66] S. Kundu, W. Xia, W. Busser, M. Becker, D.A. Schmidt, M. Havenith, M. Muhler, The formation of nitrogen-containing functional groups on carbon nanotube surfaces: a quantitative XPS and TPD study, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12 (2010) 4351–4359.
- [67] S. Ratso, N.R. Sahraie, M.T. Sougrati, M. Käärrik, M. Kook, R. Saar, P. Paiste, Q. Jia, J. Leis, S. Mukerjee, F. Jaouen, K. Tammeveski, Synthesis of highly-active Fe–N–C catalysts for PEMFC with carbide-derived carbons, *J. Mater. Chem. A*, 6 (2018) 14663–14674.
- [68] S. Malmberg, M. Arulepp, N. Savest, E. Tarasova, V. Vassiljeva, I. Krasnou, M. Käärrik, V. Mikli, A. Krumme, Directly electrospun electrodes for electrical double-layer capacitors from carbide-derived carbon, *J. Electrostat.*, 103 (2020) 103396.
- [69] S. Urbonaitė, S. Wachtmeister, C. Mirguet, E. Coronel, W.Y. Zou, S. Csillag, G. Svensson, EELS studies of carbide derived carbons, *Carbon*, 45 (2007) 2047–2053.
- [70] M. Käärrik, M. Arulepp, M. Kook, U. Mäeorg, J. Kozlova, V. Sammelselg, A. Perkson, J. Leis, Characterisation of steam-treated nanoporous carbide-derived carbon of TiC origin: structure and enhanced electrochemical performance, *J. Porous Mater.*, 25 (2018) 1057–1070.

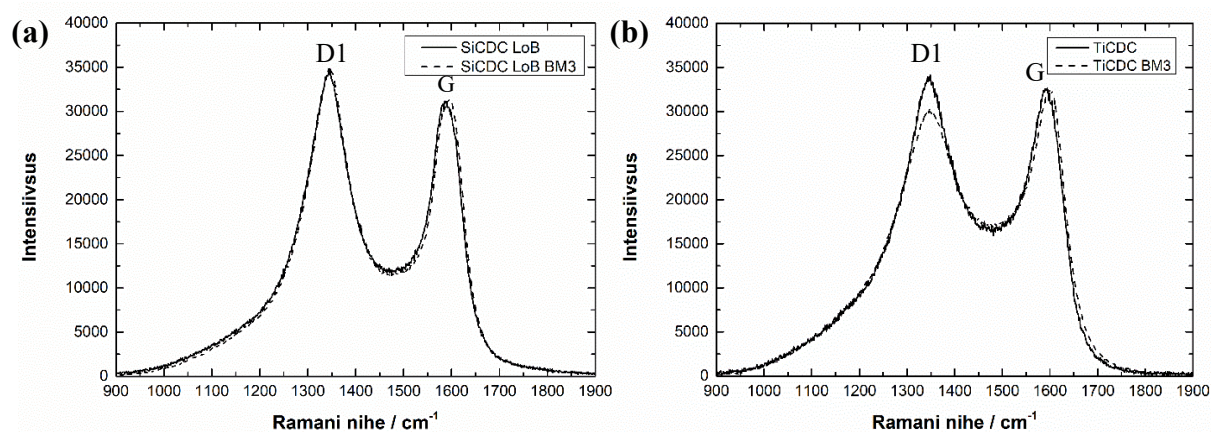
- [71] I. Bertóti, M. Mohai, K. László, Surface modification of graphene and graphite by nitrogen plasma: Determination of chemical state alterations and assignments by quantitative X-ray photoelectron spectroscopy, *Carbon*, 84 (2015) 185–196.
- [72] E.S.F. Cardoso, G.V. Fortunato, G. Maia, Modification of C, O, and N Groups for Oxygen Reduction Reaction on an Electrochemically Stabilized Graphene Nanoribbon Surface, *J. Phys. Chem. C*, 123 (2019) 16308–16316.
- [73] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, 87 (2015) 1051–1069.
- [74] A. Ferrari, Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon, *Phys. Rev. B*, 61 (2000) 14095-14107.
- [75] C. Zhu, H. Li, S. Fu, D. Du, Y. Lin, Highly efficient nonprecious metal catalysts towards oxygen reduction reaction based on three-dimensional porous carbon nanostructures, *Chem. Soc. Rev.*, 45 (2016) 517–531.



Joonis L-1. Skaneeriva elektronmikroskoobiga tehtud mikrofotod (a) SiCDC LoB; (b) SiCDC LoB BM3; (c) TiCDC ja (d) TiCDC BM3 materjalidest.

Tabel L-1. XPS andmed C1s, O1s (at%) ning SEM-EDX tulemused Si, Ti ja Zr sisalduste (wt%) kohta uuritud CDC materjalides.

Materjal	C1s	O1s	Si	Ti	Zr
SiCDC HiB	95,14	4,04	0,99	0,06	0,14
SiCDC HiB BM1	83,77	14,97	0,9	-	0,71
SiCDC HiB BM3	84,33	14,98	1,4	-	1,24
SiCDC LoB	91,87	8,08	0,26	-	0,13
SiCDC LoB BM3	92,07	7,78	0,65	0,17	1,52
TiCDC	97,83	2,17	-	0,78	-
TiCDC BM3	92,14	7,84	-	0,21	0,11



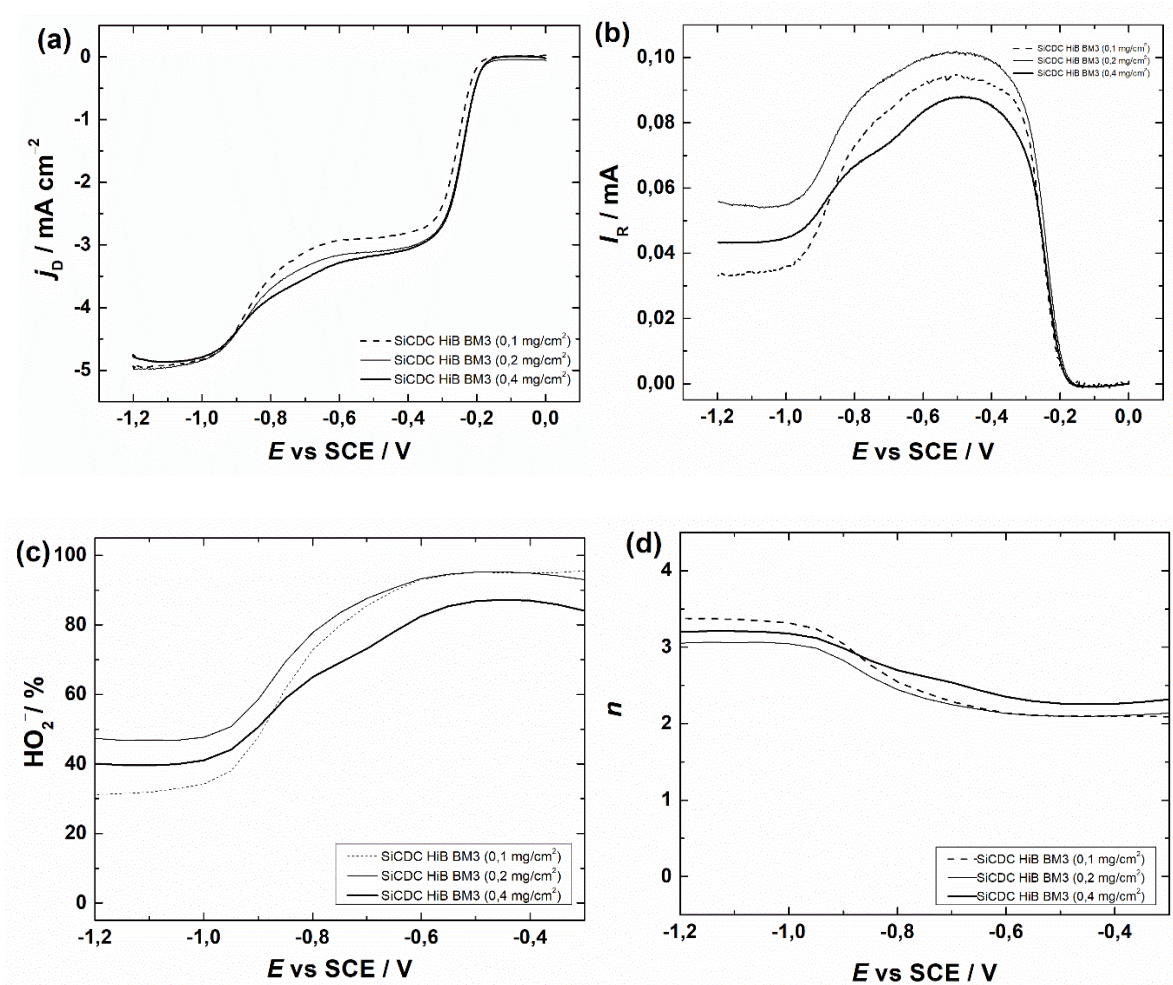
Joonis L-2. Ramani spektrid (a) SiCDC LoB ja SiCDC LoB BM3 ja (b) TiCDC ja TiCDC BM3 kohta.

Tabel L-2. Uuritud CDC materjalide D1 ja G piikide laiused piigi poolkõrgusel (vastavalt WD1 ja WG) ning I_{D1}/I_G suhtarvu väärtused, mis on saadud Ramani spektroskoopia andmetest.

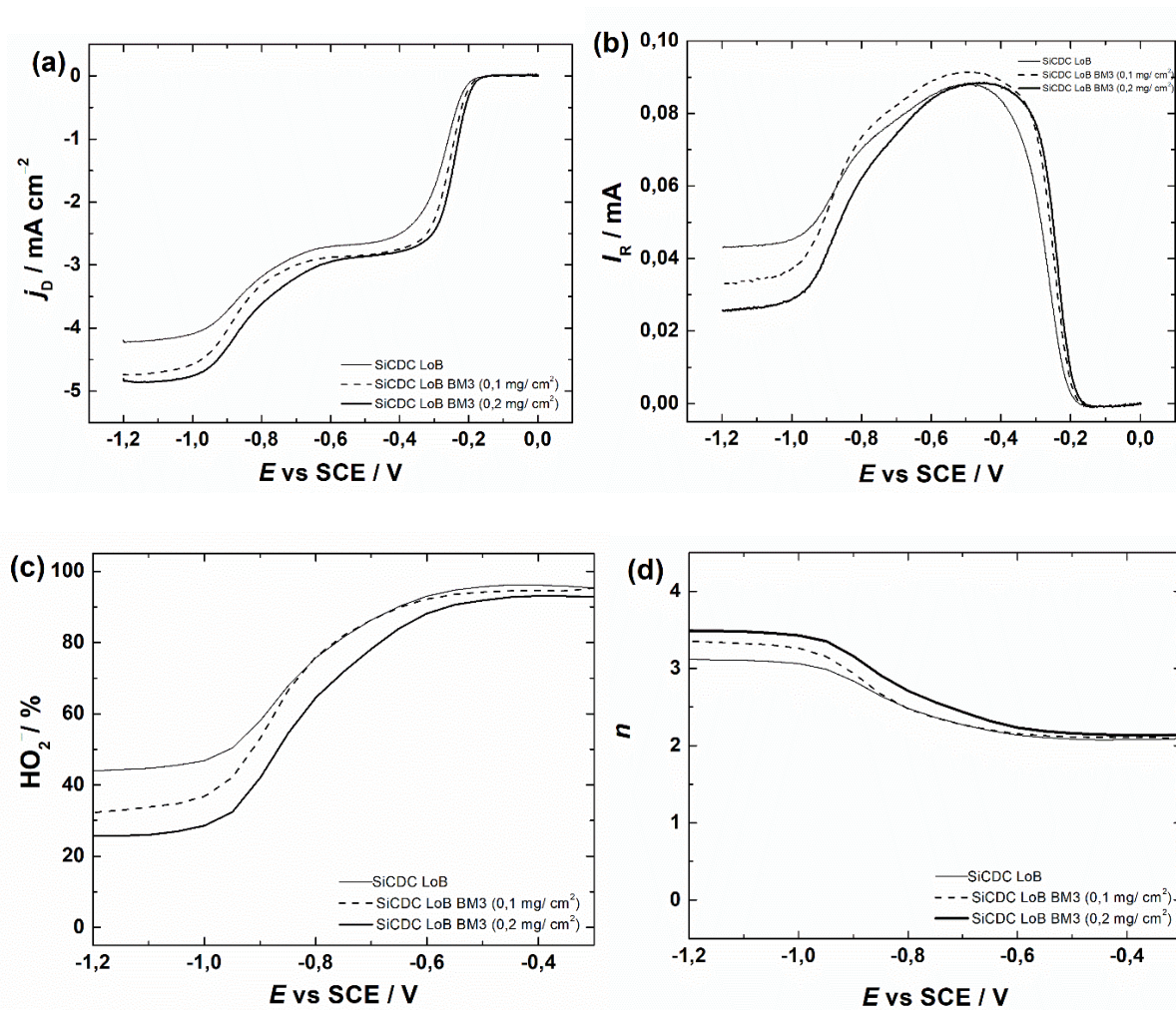
Materjal	WD1 (cm ⁻¹)	WG (cm ⁻¹)	I_{D1}/I_G
SiCDC HiB	105	76	1,8
SiCDC HiB BM1	133	77	2,0
SiCDC HiB BM3	82	34	3,4
SiCDC LoB	109	70	2,2
SiCDC LoB BM3	114	70	2,0
TiCDC	134	85	2,2
TiCDC BM3	137	72	2,0

Tabel L-3. Jahvatamata ja jahvatatud CDC materjalide lainelähte- ja poollainepotentsiaalide, vastavalt E_{onset} ja $E_{1/2}$, (V vs SCE) väärtused erinevate katalüsaatori koguste korral ($\omega = 1600$ p min⁻¹, $\nu = 10$ mV s⁻¹) O₂ küllastatud 0,1 M KOH lahuses.

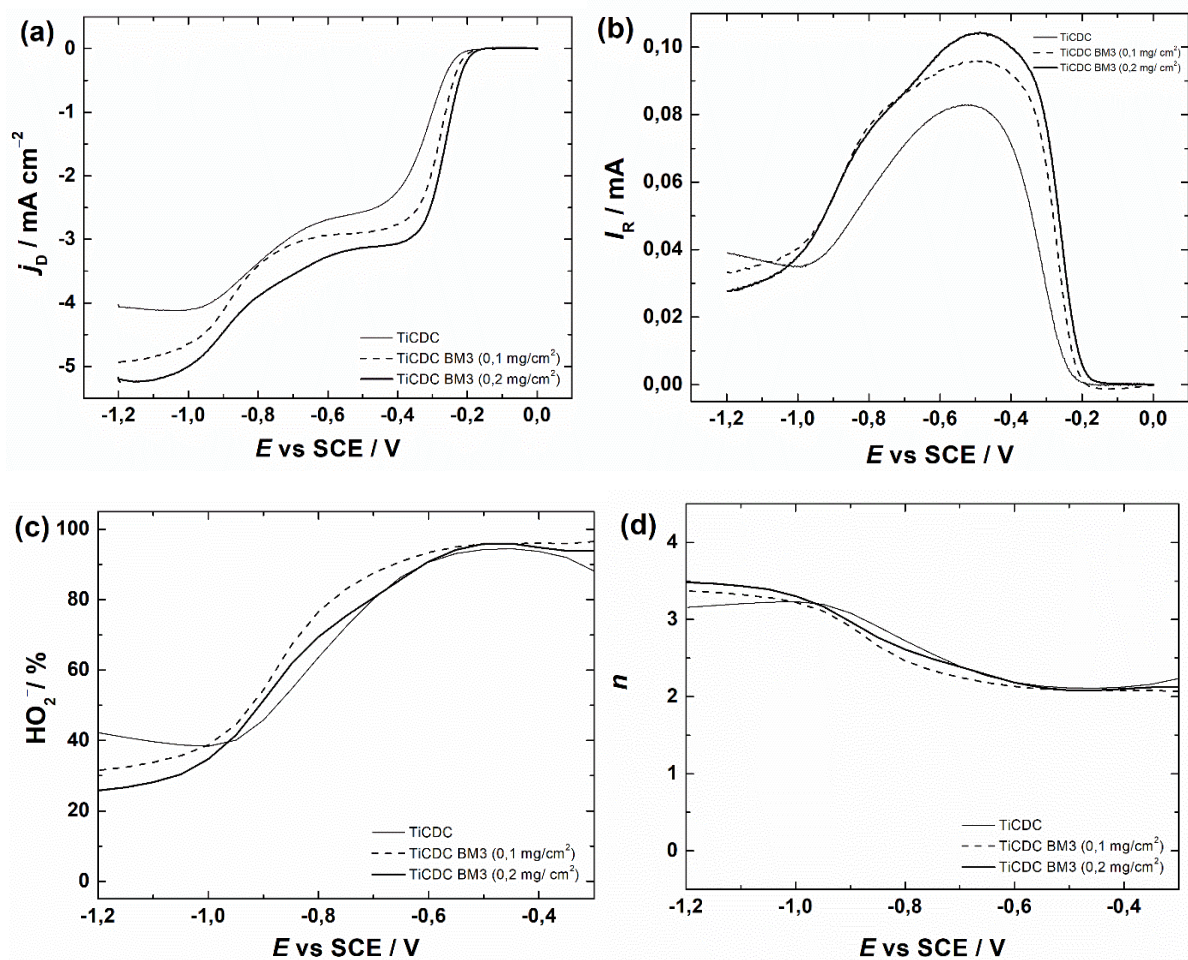
Materjal	0,1 mg cm ⁻²		0,2 mg cm ⁻²		0,4 mg cm ⁻²	
	E_{onset}	$E_{1/2}$	E_{onset}	$E_{1/2}$	E_{onset}	$E_{1/2}$
SiCDC HiB	-0,21	-0,29	-	-	-	-
SiCDC HiB BM1	-0,19	-0,27	-	-	-	-
SiCDC HiB BM3	-0,19	-0,26	-0,17	-0,25	-0,17	-0,25
SiCDC LoB	-0,20	-0,28	-	-	-	-
SiCDC LoB BM3	-0,19	-0,26	-0,19	-0,25	-	-
TiCDC	-0,22	-0,32	-	-	-	-
TiCDC BM3	-0,20	-0,28	-0,19	-0,27	-	-



Joonis L-3. (a) Hapniku redutseerumise ja (b) vesinikperoksiidi oksüdeerumise polarisatsioonikõverad O_2 küllastatud 0,1 M KOH lahuses jahvatatud SiCDC HiB BM3 kõveral ($\omega = 1600$ p min⁻¹, $\nu = 10$ mV s⁻¹), kus (a) voolutihedused kettal; (b) voolutugevused Au-rõngal või Pt-rõngal; (c) HO_2^- tekkeprotsent; (d) üleminevate elektronide arvu (n) sõltuvus potentsiaalist. Katalüsaatori kogused elektroodil: 100, 200 ja 400 $\mu\text{g cm}^{-2}$.



Joonis L-4. (a) Hapniku redutseerumise ja (b) vesinikperoksiidi oksüdeerumise polarisatsioonikõverad O₂ küllastatud 0,1 M KOH lahuses jahvatamata ja jahvatatud SiCDC LoB BM3 kõveral ($\omega = 1600$ p min⁻¹, $\nu = 10$ mV s⁻¹), kus (a) voolutihedused kettal; (b) voolutugevused Au-rõngal või Pt-rõngal; (c) HO₂⁻ tekkeprotsent; (d) üleminevate elektronide arvu (n) sõltuvus potentsiaalst. Katalüsaatori kogused elektrodil 100 ja 200 $\mu\text{g cm}^{-2}$.



Joonis L-5. (a) Hapniku redutseerumise ja (b) vesinikperoksiidi oksüdeerumise polarisatsioonikõverad O_2 küllastatud 0,1 M KOH lahuses jahvatamata ja jahvatatud TiCDC BM3 kohta ($\omega = 1600 \text{ p min}^{-1}$, $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$), kus (a) voolutihedused kettal; (b) voolutugevused Au-rõngal või Pt-rõngal; (c) HO_2^- tekkeprotsent; (d) üleminevate elektronide arvu (n) sõltuvus potentsiaalst. Katalüsaatori kogused elektroodil 100 ja 200 $\mu\text{g cm}^{-2}$.

Tänuavaldus

Täna oma juhendajaid Elo Kibena-Pöldseppa ja Kaido Tammeveskit bakalaureusetöö juhendamise eest. Veel soovin tänada Maike Käärikut, Maido Merisalu, Aleksei Treštšalovit ja Arvo Kikast, kes aitasid katalüsaatormaterjalide karakteriseerimiseks vaja minevad mõõtmised läbi viia.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Iris Palm,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose: „Vesinikperoksiidi elektrokeemilise sünteesi uurimine erinevat tüüpi süsinikmaterjalidel“,

mille juhendajad on Elo Kibena-Pöldsepp ja Kaido Tammeveski,

1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **28.05.2020**